Vorkommen und Bestimmung von Schwefelverbindungen in Mineralwasser

Friedrich Pachmayr

1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0079

VORKOMMEN UND BESTIMMUNG VON SCHWEFELVERBINDUNGEN IM MINERALWASSER

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Friedrich Pachmayr

aus

München

1960

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr. S. W. Souci
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1960

Die vorliegende Arbeit wurde an der Chemischen Abteilung des Balneologischen Instituts bei der Universität München in der Zeit von 1957 bis 1960 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. S.W. Souci, Vorstand der Chemischen Abteilung des Balneologischen Instituts, darf ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, für verständnisvolle Förderung und Beratung sowie für die Überlassung eines Arbeitsplatzes ergebenst danken.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Oberchemierat Dr. K.-E. Quentin, stellvertretender Vorstand der Abteilung und Lehrbeauftragter für Grundwasser- und Quellenkunde an der Technischen Hochschule München, der meine Arbeit durch wertvolle Ratschläge und durch Bereitstellung von Hilfsmitteln stets tatkräftig unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

A. Bestimmung der Schwefelverbindungen in niederen Konzentrationen. 3

I. Einzelbestimmungen verschiedener Schwefelverbindungen 3

1. Bestimmung von Sulfid, Hydrogensulfid und Schwefelwasserstoff 3
2. Bestimmung von Thiosulfat 10
3. Bestimmung von Sulfit einschliesslich Dithionit 15
4. Bestimmung von elementarem Schwefel 21
5. Bestimmung von Polythionaten einschliesslich Dithionat 23

II. Bestimmung verschiedener Schwefelverbindungen in Gemischen . 25

1. Bestimmung von Sulfid 26
2. Bestimmung von Thiosulfat 26
3. Bestimmung von Sulfit einschliesslich Dithionit 26
4. Bestimmung von elementarem Schwefel 26
5. Bestimmung von Polythionaten 26
6. Bestimmung von Dithionat 27

B. Untersuchung von Heilquellen im Hinblick auf ihre Schwefelverbindungen 29

1. Vorkommen von Schwefelverbindungen in den untersuchten Quellen 29
2. Veränderungen der Zusammensetzung der Schwefelwässer . . . 31
3. Unterschiede und Ursachen der Veränderungen der Schwefelverbindungen in Mineralwässern sowie Folgerungen aus den Untersuchungsergebnissen 39

Zusammenfassung 45

Literaturverzeichnis 47

Anhang: Arbeitsvorschriften . . . . . I-XIV

Einleitung

Seit altersher sind die Schwefelquellen zur Behandlung von rheumatischen Erkrankungen und Hautkrankheiten mit Erfolg angewendet worden, und sie nehmen demgemäss in der Balneotherapie einen bedeutenden Platz ein. Als therapeutisch wirksamer Bestandteil dieses Quellentyps wird in erster Linie Schwefelwasserstoff bzw. Sulfidschwefel angesehen, der sich durch Lipoidlöslichkeit, Reaktionsvermögen und die Fähigkeit zur Bindung an organische Substanzen auszeichnet. Wenn auch von den Schwefelmengen dieser Wässer (ca. 1 bis 100 mg/l) Wirkungen im Sinne einer Substitutionstherapie wohl kaum zu erwarten sind, so wird doch vermutet, dass der Schwefelwasserstoff in der Lage ist, beim Durchtritt durch die Haut während des Bades und bei der Resorption während der Trinkkur Oxydations- und Reduktionswirkungen sowie Fermentreaktionen auszulösen. Durch Untersuchungen mit dem radioaktiven Isotop ^{35}S war es möglich, die Resorption der Schwefelverbindungen quantitativ zu verfolgen. Dirnagl, Drexel und Quentin (1) wiesen nach, dass beim Bade die Resorption von Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff proportional dem Angebot, also dem Sulfidgehalt der Quelle verläuft.

Aus den Resorptionsverhältnissen und Wirkungsmöglichkeiten des Sulfidschwefels resultiert die Forderung, gerade diesen "aktiven" Schwefel der Heilquelle auch am Anwendungsort möglichst in gleicher Quantität und unverändert zur Verfügung zu haben. Diesem Bestreben stehen aber die Flüchtigkeit und Reaktionsfreudigkeit des Schwefelwasserstoffs als Ursachen für qualitative und quantitative Veränderungen des Quellwassers entgegen.

Im Heilbad wird das Wasser der Quelle - bei geringer Schüttung unter Zwischenschaltung eines Speichers - mit Pumpen in das Kurmittelhaus gefördert. Dort wird ein Teil unverändert zu Trinkhähnen und Wanneneinläufen geleitet, ein anderer wird auf ca. 80°C erwärmt und dann zur Erreichung der Badetemperatur in der Wanne dem kalten Wasser zugemischt. Während das Wasser diese Anlagen durchfliesst, ändert sich durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs und durch Umsetzungen der jeweils vorhandenen Verbindungen laufend seine Zusammensetzung. In einem Schwefelwasser ist daher neben Sulfid mit Schwefelverbindungen zu rechnen, die - primär vorhanden oder sekundär gebildet - in ihrer Oxydationsstufe zwischen dem Sulfid einerseits und dem Endprodukt der Oxydation, dem Sulfat andererseits liegen.

Üblicherweise wird das Schwefelwasser zur Sulfidbestimmung jodometrisch titriert. Der erhaltene Schwefelwert, der sich aus verschiedenen jod-reduzierenden Verbindungen zusammensetzen kann, wird ohne weitere Differenzierung

als "Titrierbarer Gesamtschwefel" bezeichnet. Sein Mindestwert zur Kennzeichnung eines Wassers als "Schwefelhaltige Quelle" beträgt 1 mg/l; dieser soll nicht nur am Quellaustritt, sondern auch am Anwendungsort vorhanden sein. Welche Schwefelverbindungen tatsächlich im Schwefelwasser neben Sulfid vorkommen oder durch Oxydation entstehen, ist nicht sicher bekannt. Es ist anzunehmen, dass die Wirkungen der Schwefelquellen auch von den verschiedenen Schwefelverbindungen und ihren Reaktionen abhängig sind. Voraussetzung für Untersuchungen über ihre Veränderung und Wirkung ist die quantitative Bestimmung auch geringer Mengen der verschiedenen Schwefelverbindungen. Die bisher bekannt gewordenen Analysengänge für Gemische von Schwefelverbindungen sind in der Mehrzahl auf der jodometrischen Titration aufgebaut und für derartige Untersuchungen kaum geeignet.

Der erste Teil der Arbeit befasste sich daher mit der Ausarbeitung von Methoden zur Ermittlung von Mikrogramm-Mengen an Schwefelverbindungen im Wasser. Da unbekannt war, mit welchen Schwefelkomponenten in den natürlichen Wässern zu rechnen ist, mussten folgende Verbindungen berücksichtigt werden: Sulfid, Hydrogensulfid, Schwefelwasserstoff, Thiosulfat, Sulfit, Dithionit, Dithionat, Trithionat, Tetrathionat, Pentathionat, Hexathionat und elementarer Schwefel. Besonderer Wert war auf die Trennung dieser Verbindungen in Gemischen zu legen. Erst danach konnte im zweiten Teil der Arbeit eine eingehende Untersuchung der Schwefelquellen erfolgen.

Ziel der weiteren Untersuchungen war es, die Kenntnis von der Zusammensetzung der Schwefelquellen zu erweitern und einen Überblick über das Verhalten der Schwefelverbindungen des Wassers in den technischen Anlagen des Heilbades zu gewinnen. Die Untersuchungen sollten auch gewisse Unzweckmässigkeiten der technischen Einrichtungen durch Sulfidverluste bzw. erhöhte Oxydation nachweisen und somit Möglichkeiten für die Erfüllung der balneotherapeutischen Forderung nach der Erhaltung des Schwefels auf dem Wege von der Quelle zum Anwendungsort aufzeigen.

A. Bestimmung von Schwefelverbindungen in niederen Konzentrationen

I. Einzelbestimmungen verschiedener Schwefelverbindungen

1. Bestimmung von Sulfid, Hydrogensulfid und Schwefelwasserstoff

a) Fixierung des Sulfidschwefels

Falls die quantitative Bestimmung des Sulfidschwefels[+)] im Wasser nicht unmittelbar während der Probenahme am Quellort, sondern erst später im Laboratorium erfolgen soll, ist zur Vermeidung von Verlusten durch Oxydation oder gasförmiges Entweichen eine Fixierung des Sulfidschwefels unerlässlich. Zur Sulfidbindung werden Alkalilösungen und verschiedene Schwermetallsalze, in erster Linie Zink- oder Cadmiumsalzlösungen empfohlen (2-16). Voraussetzung für den Erhalt richtiger Sulfidwerte bei der späteren Bestimmung ist die Beständigkeit der Alkalisulfidlösungen bzw. der Schwermetallsulfide über längere Zeit. Eine diesbezügliche Beständigkeitsprüfung von Zink-, Cadmium- und Natrium-Sulfid auf jodometrischem Wege ergab recht unterschiedliche Ergebnisse.

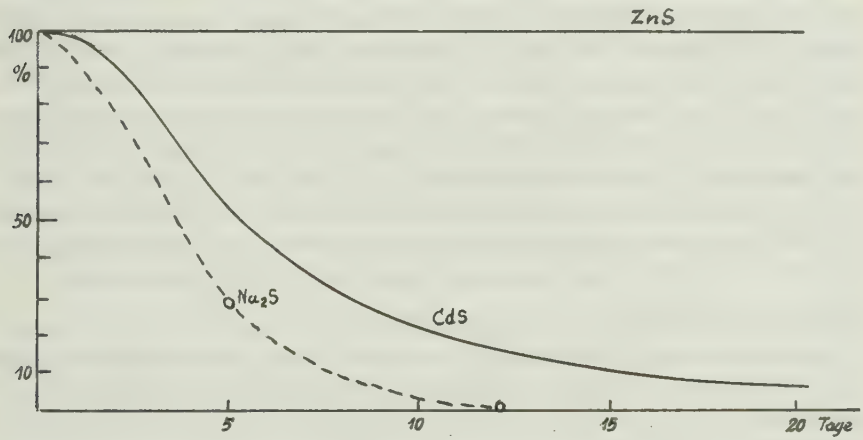


Abb. 1 Beständigkeit von Natrium-, Zink- und Cadmium-Sulfid (Ansätze mit 0.87 mg S^{--} in 50 ml der 1n Fixierlösungen)

[+)] Unter "Sulfidschwefel" wird im folgenden der in Hydrogensulfid HS^-, Sulfid S^{--} und Schwefelwasserstoff H_2S enthaltene Schwefel verstanden.

Der Sulfidgehalt einer Na_2S-Lösung sinkt erwartungsgemäss sehr rasch ab. Aber auch die vielfach angewandte Fixierung als Cadmiumsulfid ist besonders bei längerer Aufbewahrungszeit ungünstig. Demgegenüber ändert sich der Sulfidgehalt der Zinksulfidproben innerhalb von 20 Tagen nur geringfügig. Auf Grund dieser Feststellungen wurde die Sulfidfixierung an Zink bei allen nachfolgenden Schwefeluntersuchungen angewendet. Die Proben für die Sulfidbestimmung wurden dabei in 100 ml Messkolben mit Schliffstopfen aufbewahrt, im Gegensatz zu den Proben der Voruntersuchung, die in offenen Gefässen standen. Eine Probe mit 0.08 mg S^{--} unter Luftabschluss aufbewahrt, zeigte selbst nach fünf Monaten noch keinen Sulfidverlust.

b) Jodometrische Sulfidbestimmung

Obwohl die Jodometrie keine spezifische Bestimmung des Sulfidschwefels erlaubt, da am Titrationsergebnis auch andere jodreduzierende Quellenbestandteile beteiligt sind, gibt sie doch auf einfache Art eine rasche Auskunft über die maximal im Wasser vorhandene Sulfidmenge. Ausserdem dient der jodometrisch ermittelte Schwefelwert unter der Bezeichnung "Titrierbarer Gesamtschwefel" zur Charakterisierung der Schwefelquellen in der Balneologie. Seine Bestimmung kann ohne besondere Laboratoriumseinrichtung am Quellort erfolgen. Die übliche Methode weist allerdings einige Fehlerquellen auf, die vor allem bei kleineren Sulfidkonzentrationen ins Gewicht fallen. Da die Jodlösung nicht titerbeständig ist, wird verschiedentlich eine Jodid-Jodatlösung empfohlen, aus der durch Ansäuern Jod frei wird. Wird diese Lösung dem Schwefelwasser zugesetzt, so kann schon vor der Säurezugabe eine teilweise Oxydation des Sulfids durch Jodat bis zur Stufe des Sulfats erfolgen (17, 18, 19). Durch Zugabe der Sulfidprobe in eine angesäuerte Jodlösung oder durch Ansäuern der Probe vor Zusatz der Jodid-Jodatlösung wird zwar diese Oxydation vermieden, es entstehen jedoch Verluste durch Entweichen von Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung.

Durch Verwendung einer 0.01n Jodatlösung, die 5% Phosphorsäure enthielt und sich als titerbeständig erwies, war die Ausschaltung der genannten Fehlerquellen möglich. Bei Zugabe der Jodat-Phosphorsäure zu einer mit Jodid versetzten Wasserprobe oxydiert das freiwerdende Jod den freiwerdenden Schwefelwasserstoff unmittelbar quantitativ zu Schwefel. Mit dieser Abänderung der jodometrischen Sulfidbestimmung werden sowohl Sulfidverluste durch gasförmiges Entweichen, als auch Fehler durch die obengenannte Oxydationswirkung des Jodats vermieden.

Diese Methodik bewährte sich bei der Untersuchung von Mineralwässern am Quellort, bei der Einstellung von Eichlösungen und bei der Beständigkeitsprüfung von Sulfiden.

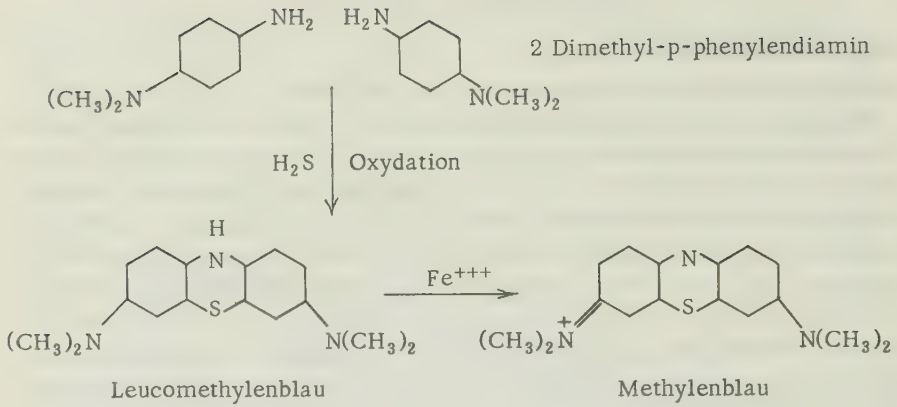
c) Colorimetrische Sulfidbestimmung

Die Methylenblau-Reaktion

Mit einer jodometrischen Titration kann keine Differenzierung von Schwefelverbindungen in Gemischen durchgeführt werden. Das Titrationsergebnis ist nur Ausdruck des Reduktionsvermögens der Probe. Bei Anwesenheit mehrerer Schwefelverbindungen ist dieser Wert nicht identisch mit dem Sulfidschwefel. Dies zeigte sich deutlich bei Beständigkeitsprüfungen der Sulfide. In einer Natriumsulfidlösung mit einem Sulfidgehalt von 87 mg/l konnten nach 12 Tagen jodometrisch noch 6 mg/l Sulfid ermittelt werden, obwohl qualitativ kein Sulfidschwefel mehr nachzuweisen war. Um eine differenzierte Bestimmung der Schwefelverbindungen durchführen zu können, ist daher die Anwendung spezifischer Analysenmethoden notwendig. In Schwefelquellen ist dabei die genaue Ermittlung des Sulfidschwefels besonders wichtig. Als spezifische Reaktion bot sich die Bildung von Methylenblau aus Sulfidschwefel mit Dimethyl-p-phenylendiamin und Eisen(III)-salz an. Nach Budd und Bewick (20) soll dabei Dimethyl-p-phenylendiamin durch Oxydation mit Eisen(III)-Ion zu Bindschedlers Grün zusammentreten, welches hierauf mit Schwefelwasserstoff zu Methylenblau kondensiert.

Bei eigenen Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass Bindschedlers Grün unter den Bedingungen der Methylenblaureaktion - ebenso wie Dimethyl-p-phenylendiamin nach Oxydation mit Eisen(III)-Ion - mit Sulfidschwefel kein Methylenblau bildet. Dagegen entsteht in einer Sulfidlösung, der Dimethyl-p-phenylendiamin zugesetzt ist, selbst nach längerem Stehen im Augenblick der Eisenzugabe Methylenblau. Es wird daher folgender Reaktionsablauf angenommen: Dimethyl-p-phenylendiamin bildet mit Schwefelwasserstoff eine schwefelhaltige Intermediärverbindung, die letztlich in Leukomethylenblau übergeht. Dieses wird dann durch Eisen(III)-Ion zu Methylenblau oxydiert (47).

Das entstandene Methylenblau hat ein Absorptionsmaximum bei 668 mμ und kann colorimetrisch bestimmt werden. Die Bildung von Methylenblau ist eine sehr empfindliche Reaktion auf Schwefelwasserstoff, doch wird die Genauigkeit für eine quantitative Bestimmung unterschiedlich beurteilt (21-27). Von einzelnen Autoren wurden verschiedene Reagenzien in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet, was zu voneinander abweichenden Eichkurven und unterschiedlicher Genauigkeit führte.



Leucomethylenblau Methylenblau

Einfluss von Reagenzien auf die Methylenblaureaktion

Für die eigenen Untersuchungen wurden Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat +) und Eisen(III)-ammoniumsulfat, jeweils in schwefelsaurer Lösung benutzt. Als Eichlösung diente eine kolloidale Zinksulfidlösung, die auch bei längerer Aufbewahrungszeit stabil blieb und keine Veränderungen im Sulfidgehalt aufwies (24). Da diese Eichlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in überschüssige Zinkacetatlösung hergestellt wurde, enthielt sie nur Sulfidschwefel. Um die Reaktionsbedingungen bzw. die benötigten Reagenzmindestmengen zur Erzielung grösstmöglicher Farbtiefe und die Fehlerquellen der Methode festzustellen, wurde unter Verwendung einer bestimmten Sulfidmenge (47 µg S) jeweils eine Reagenzkomponente variiert, während die Reaktionsbedingungen unverändert blieben.

Amin: Die Ausführung der Reaktion mit ansteigenden Aminmengen von 0.5-10 mg ergab, dass für eine Annäherung an den höchst erreichbaren Extinktionswert steigende Aminmengen benötigt werden, so dass für die quantitative Umsetzung ein grosser Überschuss an Reagenz notwendig ist. Es wird eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Amin und Leukomethylenblau angenommen, bei der durch einen Überschuss an Amin das Gleichgewicht auf die Seite des Leukomethylenblaus verschoben wird.

Eisen(III)-Ion: Bei entsprechenden Versuchen mit Eisen(III)-Ion war die entstehende Methylenblaumenge dem Eisen(III)-Gehalt proportional und zeigte erst im oberen Kurventeil Abweichungen. Die Oxydation des Leukomethylenblaus zu Methylenblau verläuft daher weitgehend stöchiometrisch.

+) im folgenden als "Amin" bezeichnet.

Säure: Eine Erhöhung der Säurekonzentration erniedrigt die Extinktion nur wenn die Eisen(III)-Ionen im Reaktionsgemisch nicht zur vollständigen Oxydation ausreichen. Bei Eisen(III)-Überschuss hat eine Veränderung der Säurekonzentration keinen Einfluss auf die Methylenblaureaktion. Eine Säuremindestmenge ist aber erforderlich, da sich sonst unabhängig von anwesendem Sulfid ein violetter Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 540 mμ bildet, der die Extinktionsmessung des Methylenblaus bei 670 mμ merklich beeinflusst. Ausserdem muss die Säurekonzentration zur Auflösung des Zinksulfids ausreichen.

Temperaturschwankungen von ± 3°C haben keinen Einfluss auf die Extinktion, so dass die Messungen ohne weiteres bei Zimmertemperatur ausgeführt werden können (26).

Durch diese Untersuchungen konnten die optimalen Bedingungen der Sulfidschwefelbestimmung durch die Methylenblaureaktion ermittelt werden. Die graphische Darstellung zeigt, dass mit 9 mg Amin und 0.6 mg dreiwertigem Eisen im Reaktionsgemisch, die für 47 μg S grösstmögliche Farbtiefe, also die vollständige Umsetzung von Sulfid in Methylenblau erreicht wird. Um Messungen auch über 50 μg S zu ermöglichen und ausserdem die Reaktion von geringen Schwankungen der Reagenzienmengen unabhängig zu gestalten, mussten die ermittelten Reagenzmindestmengen überschritten werden. Deshalb wurde die Reagenzmenge so gewählt, dass im Reaktionsgemisch 20 mg Amin, 2 ml Schwefelsäure (d 1.83) und 2 mg dreiwertiges Eisen vorhanden waren. Ausserdem wurden die zur Reaktion benutzten 100 ml-Messkolben vor der Reagenzzugabe auf ca. 80 ml aufgefüllt, um immer gleichartige Reaktionsbedingungen und ein möglichst geringes Luftvolumen einzuhalten. Die Extinktion blieb von 10 Minuten bis 24 Stunden nach der Reaktion unverändert. Die Farbtiefe ist dem Sulfidgehalt proportional. Die Eichkurve gehorcht bis 70 μg S dem Lambert-Beerschen Gesetz und flacht dann langsam ab. Die gleiche Abflachung der Kurve ergab sich auch bei Messungen von Verdünnungsreihen aus Methylenblau DAB 6. Dunkelblaue Proben mit einer Extinktion über 1.0 können auch nach Verdünnen nicht bestimmt werden. Da die höheren Extinktionen nicht mehr auf einer Geraden liegen und überdies durch das Verdünnen andere Reagenzkonzentrationen eintreten, hat die aufgestellte Eichkurve für Verdünnungen keine Gültigkeit.

Störungen der Sulfidbestimmung

Mit dem ausgearbeiteten Verfahren wurden über 100 Testbestimmungen mit bekanntem Sulfidgehalt ausgeführt, wobei zwischen 10-60 μg S durchschnittlich ein Fehler von ± 1% auftrat (F_m = 0.3 μg). Selbst bei den niedrigen Konzentrationen zwischen 0.5-10 μg S in der Probe lag die maximale Abweichung unter 5%.

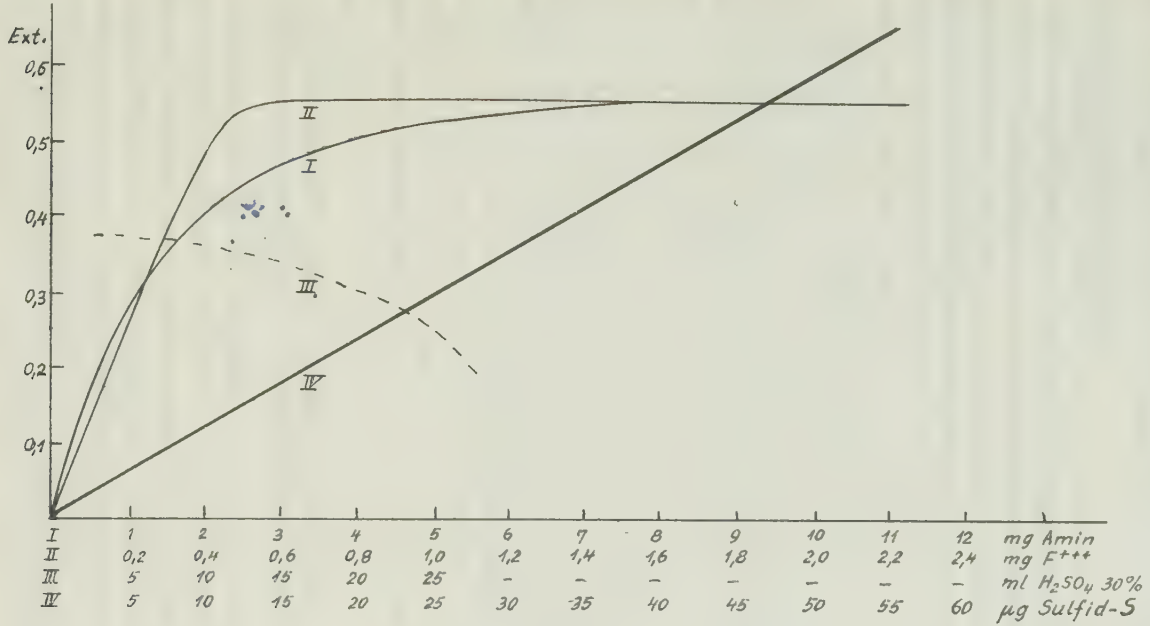


Abb. 2 Abhängigkeit der Extinktion von den Reagenzmengen

I Amin (47 mg S^{--}, 2 mg Fe^{+++}, 2 ml H_2SO_4)
II Eisen(III) (47 mg S^{--}, 10 mg Amin, 2 ml H_2SO_4)
III Säure (47 mg S^{--}, 10 mg Amin, 0.3 mg Fe^{+++}
IV Sulfidschwefel-Eichkurve (20 mg Amin, 2 mg Fe^{+++}, 2 ml H_2SO_4)

Versuche unter Zusatz von Ionen, die in Mineralwässern neben Sulfid vorhanden sein können, zeigten, dass die Reaktion nur durch Jodid in Mengen über 1 mg in der Probe gestört wird. Jodid wird durch Eisen(III)-Ionen zu freiem Jod oxydiert, welches Sulfid verbraucht. Bei Anwesenheit von Karbonat oder Bikarbonat entwickelt sich beim Ansäuern Kohlendioxyd, das entweichen und dabei Schwefelwasserstoff mitreissen kann. Durch Schütteln der Probe mit den Reagenzien im verschlossenen Kolben ist jedoch eine sofortige quantitative Umsetzung des Sulfidschwefels gewährleistet, so dass dann der Kolben zum Entgasen geöffnet werden kann. Sulfidbestimmungen mit natürlichen sulfidfreien Mineralwässern nach Zugabe bekannter Sulfidmengen ergaben, dass bei höheren Salzkonzentrationen in der Probe die Extinktionen beeinflusst werden und gegenüber der Eichkurve niedriger liegen. Da die Werte auf einer Geraden liegen, kann der Sulfidgehalt durch eine zweite Bestimmung unter Zusatz einer bekannten Sulfidmenge ermittelt werden (Berechnung siehe Arbeitsvorschrift 2 Seite II).

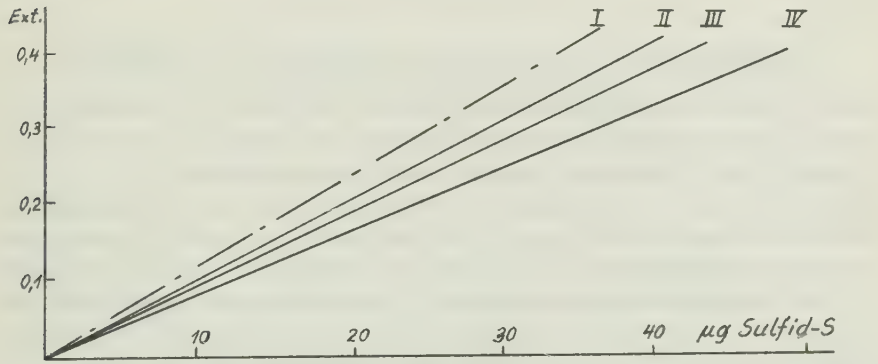


Abb. 3 Verminderung der Extinktion bei höherem Mineralstoffgehalt (Heilwässer mit Sulfidzusatz)

I Eichkurve. II Grenzacher Heilwasser, Natrium-Calzium-Sulfat-Chlorid-Quelle mit 6.7 g/l Mineralstoffen. III Karlsbader Mühlbrunn, Natrium-Sulfat-Hydrogenkarbonat-Quelle mit 6.8 g/l Mineralstoffen. IV Nürtinger Heinrichsquelle, Natrium-Sulfat-Hydrogenkarbonat-Quelle mit 12.4 g/l Mineralstoffen.

Bei derartigen Störungen sowie bei Anwesenheit von Schmutz und Trübstoffen kann aber auch eine Abtrennung des Sulfidschwefels durch Destillation erfolgen. Versuche, Schwefelwasserstoff unter Rückfluss und Trocknen (28) ohne Sulfidverlust überzutreiben, führten nicht zum Ziel. Deshalb wurde eine Glasschliff-

apparatur entwickelt, die sowohl das quantitative Übertreiben, als auch die direkte und verlustfreie colorimetrische Sulfidbestimmung im Auffanggefäss gestattet (siehe Arbeitsvorschrift 3 Seite III). Die Apparatur enthält keine Gummiverbindungen, da es sich bei Destillationen von Schwefelwasserstoff, der für physiologische Versuche (1) mit ^{35}S markiert war, zeigte, dass Gummi Schwefelwasserstoff absorbiert. Bei der Destillation wird der fixierte Schwefelwasserstoff erst dann durch Säure in Freiheit gesetzt, wenn Wasser in die Vorlage destilliert. Dadurch wird der Schwefelwasserstoff als Schwefelwasserstoff-Wasser in die Vorlage überführt und dort an Zink gebunden. In der ständig von Wasserdampf und Stickstoff durchspülten Apparatur können keine Sulfidreste zurückbleiben. Nach der Destillation bleiben Vorlage und Einleitungsrohr verbunden und werden erst nach der Methylenblaureaktion getrennt. Dadurch wird auch Sulfid erfasst, das sich im und am Einleitungsrohr als Zinksulfid niedergeschlagen hat.

2. Bestimmung von Thiosulfat

a) Colorimetrische Bestimmung durch Ausbleichung von Methylenblau

Für die Thiosulfatbestimmung wurde auf die von Janickis (29) beschriebene Titration mit Methylenblau in stark salzsaurer Lösung zurückgegriffen:
Thiosulfat + Methylenblau = Tetrathionat + Leukomethylenblau.
Methylenblau wird durch Thiosulfat entfärbt; der Endpunkt der Titration zeigt sich durch bleibende Blaufärbung an. Das massanalytische Verfahren mit schwer erkennbarem Endpunkt und geringer Empfindlichkeit konnte zu einer colorimetrischen Bestimmung umgearbeitet werden. Die Aufhellung einer Methylenblaulösung durch geringe Thiosulfatmengen wurde in einem Photometer bei 670 mμ quantitativ ermittelt. Die im Reaktionsgemisch vorhandene Säure ist für den Reaktionsablauf entscheidend. Zur Reaktion ist eine Mindestmenge an Säure erforderlich, und eine Erhöhung dieser Säuremenge beschleunigt die Aufhellung. Wird jedoch die Säurekonzentration zu hoch, so vermindert sich gleichzeitig der Grad der Ausbleichung und damit die Empfindlichkeit. Eine 4proz. Salzsäurekonzentration bei der Bestimmung ergab günstige Messwerte, wobei allerdings eine Reaktionszeit von 5 Stunden zur vollständigen Reduktion erforderlich war (Abb. 4). Die aufgestellte Eichkurve folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz. Sulfid und Sulfit, sowie andere im Mineralwasser neben Thiosulfat vorkommende Ionen stören die Reaktion nicht. Durch Dithionit wird Methylenblau zwar ebenfalls entfärbt, mit einer Störung ist wegen der sehr geringen Menge in Mineralwässern aber nicht zu rechnen. Die untere Grenze der Bestimmung liegt bei Verwendung von 75 ml Probelösung und Messung in 5-cm-Küvetten bei 0.05 mg/l Thiosulfatschwefel.

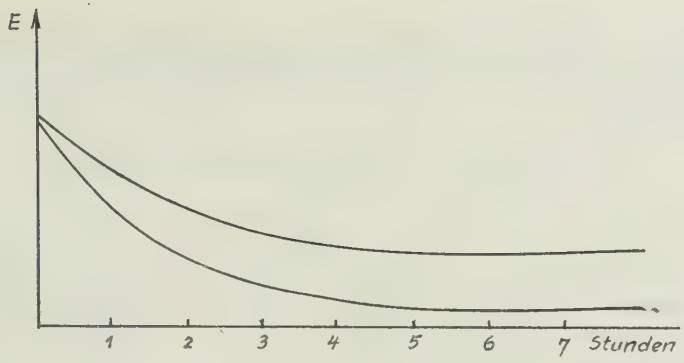


Abb. 4 Ausbleichung von Methylenblau durch Thiosulfat. Zeitliche Abhängigkeit der Reaktion

b) Colorimetrische Bestimmung von Thiosulfat durch Reduktion zu Sulfid und Umwandlung in Methylenblau

Eine empfindlichere Methode ist die Reduktion des Thiosulfats mittels Zinn(II)-chlorid und metallischem Aluminium in salzsaurer Lösung zu Sulfid, das als Methylenblau bestimmt werden kann (20). Allerdings ist das Verfahren für Thiosulfat unspezifisch, da alle Schwefelverbindungen im Wasser mit Ausnahme von Sulfat zu Sulfid reduziert werden. Deshalb wurde versucht, die Sulfidbildung bei der Reduktion aus den Schwefelverbindungen mit höheren Oxydationsstufen zu vermeiden. Entsprechende Untersuchungen ergaben, dass durch Veränderung des pH-Wertes die Reduktion beeinflusst werden kann. So wird bei pH 5 zwar Thiosulfat, nicht aber Sulfit zu Sulfid reduziert. Für die Thiosulfatreduktion erwies sich ausserdem der Zusatz von metallischem Aluminium (nasc. Wasserstoff) als nicht erforderlich. Die quantitative Auswertung der Untersuchungen ergab, dass mit Zinn(II)-chlorid bei Siedehitze im pH-Bereich von 5-12 die Hälfte des Thiosulfatschwefels zu Sulfid reduziert wird. Unter den angegebenen Bedingungen werden jedoch auch die Polythionate und der elementare Schwefel ganz oder teilweise zu Sulfid reduziert und stören deshalb - wie das Sulfid selbst - diese Thiosulfatbestimmung. Nicht zu Sulfid reduziert werden Sulfit-, Dithionit-, Dithionat- und Sulfat-Ionen.

Die Reduktion kann in der beschriebenen Schwefelwasserstoff-Destillationsapparatur erfolgen. Anschiessend wird unter Zugabe von Phosphorsäure der Schwefelwasserstoff abdestilliert und in der Vorlage die Methylenblaureaktion durchgeführt. Der ermittelte Sulfidschwefel ergibt verdoppelt den Gehalt an Thiosulfatschwefel in der Probe (ε = 18700).

Bei Verwendung von 80 ml Probelösung und Messung der Extinktion in 5-cm-Küvetten können noch 0.005 mg/l Thiosulfatschwefel bestimmt werden.

c) Chronometrische Bestimmung von Thiosulfat

Eine spezifische und empfindliche Thiosulfatbestimmung lässt sich auf folgender Beobachtung aufbauen: bei der Sulfidbestimmung über Methylenblau tritt die blaue Farbe sofort beim Mischen der Reagenzien auf. Ist jedoch gleichzeitig Thiosulfat anwesend, so bleibt die Lösung einige Zeit farblos, bevor plötzlich der Farbumschlag nach Blau eintritt. Diese Verzögerung ist spezifisch für Thiosulfat und der Thiosulfatmenge proportional. Auf Grund dieser Zeitreaktion entwickelten Risk und Strickland (30) eine Thiosulfatbestimmung für Mengen von 0.25-5 mg. Da aber in Schwefelwässern meist mit weitaus geringeren Thiosulfatmengen zu rechnen ist, war die Ausarbeitung einer gleichartigen Bestimmung für den Bereich von 0.0005-0.1 mg Thiosulfatschwefel erforderlich. Um die Empfindlichkeit der chronometrischen Methode steigern zu können, wurden ihre Reaktionsbedingungen im Einzelnen untersucht. Es zeigte sich, dass die Reaktion unabhängig von der Amin- und Sulfid-Menge, aber abhängig von den Eisen(III)-Ionen ist. Eine Verringerung der Eisen(III)-Menge verzögert das Auftreten der Blaufärbung beträchtlich.

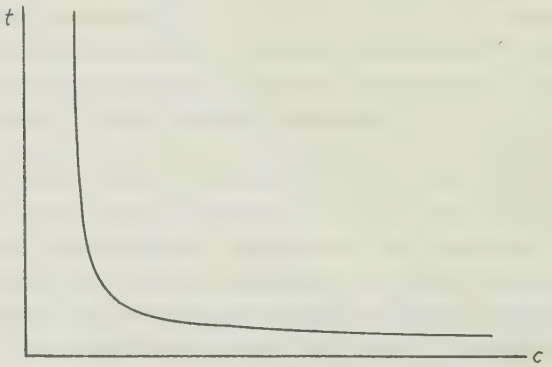


Abb. 4a Abhängigkeit der durch Thiosulfat verursachten Verzögerung von der Eisen(III)-Ionen-Konzentration

Die graphische Darstellung (Abb.4a) zeigt allerdings, dass bei zu weitgehender Verringerung der Eisen(III)-Konzentration die Verzögerung derart ansteigt, dass reproduzierbare Werte kaum noch zu erhalten sind. Eine Steigerung der Empfindlichkeit ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit lässt sich durch eine Erhöhung der Säuremenge erreichen (Abb. 5, I).

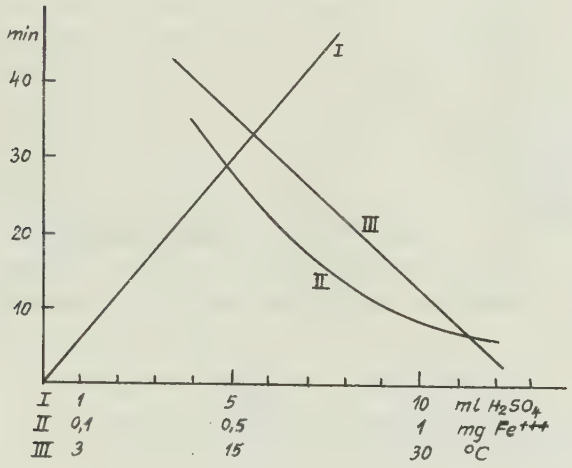


Abb. 5 Veränderung der Verzögerung durch 33 µg Thiosulfat-S bei Änderung:

I Säurekonzentration (0.58 mg Fe^{+++}; 22°C)
II Eisen(III)-Konzentration (4 ml H_2SO_4; 22°C)
III Temperatur (4 ml H_2SO_4; 0.58 mg Fe^{+++})

Durch Veränderung der Reagenzmengen konnten Eichkurven verschiedener Steilheit aufgestellt werden (Abb. 6, I, II, III). Je nach der zu erwartenden Thiosulfatmenge wurde die Eichkurve I oder III dann zur Bestimmung benützt. Bei Eichkurve III verursacht 1 µg Thiosulfat-Schwefel eine Verzögerung von ungefähr 1 Minute, so dass sehr kleine Mengen gut bestimmt werden können.

Die Genauigkeit der Bestimmung ist weitgehend von der Temperaturkonstanz abhängig, da eine Differenz von $\pm$ 1°C eine Zeitdifferenz von $\pm$ 1.5 Minuten (entsprechend 1.5 µg) verursacht (Abb. 5, III). Um diese Fehlermöglichkeit zu brücksichtigen, empfiehlt sich die Korrektur der Ergebnisse nach der gemessenen Reaktionstemperatur.

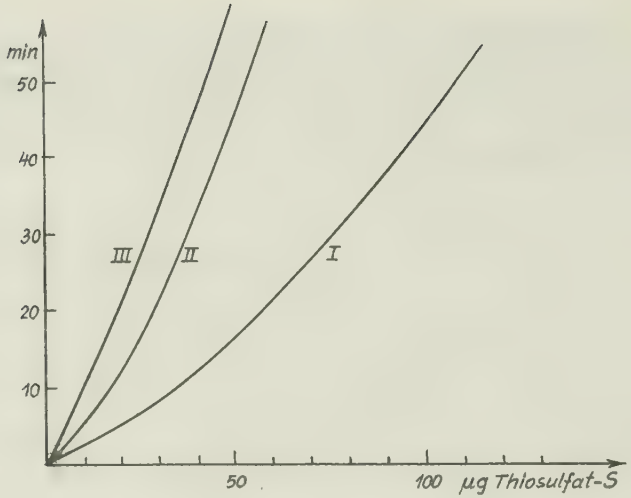


Abb. 6 Thiosulfat-Eichkurven bei variierter Reagenzzugabe:

I 20 mg Amin; 1.4 ml H_2SO_4; 580 µg Fe
II 20 mg Amin; 4 ml H_2SO_4; 580 µg Fe
III 20 mg Amin; 4 ml H_2SO_4; 350 µg Fe

Unter den angewandten Arbeitsbedingungen ist allerdings der Umschlag nach Blau durch die zunächst nur schwach einsetzende Färbung für das Auge nicht deutlich erkennbar. Durch Benützung eines Photometers konnte aber das Eintreten der Blaufärbung bei 670 mµ lichtelektrisch exakt ermittelt und somit die Verzögerungszeit mit der Stoppuhr genau bestimmt werden.

Im Allgemeinen sind keine Störungen zu erwarten. Wenn ein Vergleichswert nach Zusatz einer bekannten Thiosulfatmenge zur Probelösung keine Übereinstimmung mit der Eichkurve zeigt, so muss für das betreffende Wasser eine gesonderte Eichkurve aufgestellt werden. +)

Mit dieser für Thiosulfat spezifischen Methode lassen sich bei Verwendung von 80 ml Probelösung noch 0.006 mg/l Thiosulfatschwefel bestimmen.

+) siehe Anhang Seite VII.

3. Bestimmung von Sulfit einschliesslich Dithionit

a) Colorimetrische Sulfitbestimmung durch Entfärbung von Malachitgrün

Zur Bestimmung kleiner Mengen Sulfit in Lebens- und Arzneimitteln beschrieben Richter und Kny (31) ein Verfahren zur colorimetrischen Messung der durch Sulfit verursachten Ausbleichung von Malachitgrün. Davon ausgehend wurde versucht, eine genaue und empfindliche Methode für die Sulfitbestimmung in Wasser auszuarbeiten. Die Untersuchung der Reaktionsbedingungen zeigte eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der Reaktionszeit, dem pH-Wert und der Salzkonzentration. Auch bei Verwendung stark gepufferter Lösungen waren Streuungen nicht zu vermeiden, da einerseits die Pufferlösung selbst eine zeitlich abhängige Extinktionsverminderung verursacht, und sich andererseits kleine pH-Verschiebungen nicht verhindern lassen. Für die Reaktionszeiten von 20, 60 und 100 Minuten wurden Eichkurven aufgestellt, auf die Anwendung des Verfahrens musste jedoch wegen der unvermeidlichen Streuungen verzichtet werden. - Die Entfärbung von Fuchsin durch Sulfit zeigt ähnliche Schwierigkeiten und Fehlerquellen.

b) Colorimetrische Sulfit- und Dithionitbestimmung mit Fuchsin-Formaldehyd

Bohnstedt und Budenz (32) berichteten von einer Überprüfung und Verbesserung des Verfahrens von Atkin (33). Atkin hatte zur Sulfitbestimmung ein Mischreagenz Fuchsin-Säure-Formaldehyd verwendet und eine dem Sulfitgehalt entsprechende Rotfärbung erhalten, die bei 570 mμ colorimetriert werden konnte. Die Extinktion war dabei stark von der Wartezeit abhängig, und die Eichkurve gehorchte nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Durch getrennte Zugabe von Säure, Fuchsin und Formaldehyd nach einem genauen Zeitplan konnten Bohnstedt und Budenz diese Fehlerquellen ausschalten und gleichzeitig eine 80proz. Steigerung der Empfindlichkeit erreichen.

Eigene Versuche sollten die Empfindlichkeit weiter erhöhen, das Verfahren vereinfachen und speziell für die Mineralwasseranalyse umgestalten. Untersuchungen der Reaktionsbedingungen ergaben, dass durch eine grössere Fuchsinzugabe die Empfindlichkeit noch weiter gesteigert werden kann, jedoch nur bei gleichzeitig höherem Blindwert. Die Reagenzzugabe wurde so gewählt, dass bei Anwesenheit von 50 ug Sulfitschwefel die maximale Farbtiefe erhalten wird, aber der Blindwert nicht zu hoch liegt. (Extinktion des Blindwertes 0.1.)

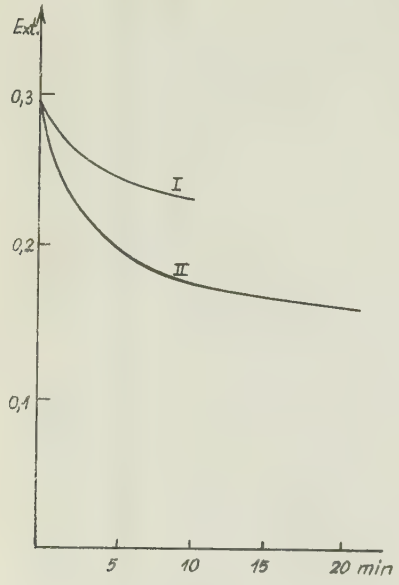


Abb. 7
Zeitliche Abhängigkeit der Extinktionen von Malachitgrünlösungen
I Blindwert
II Sulfitprobe

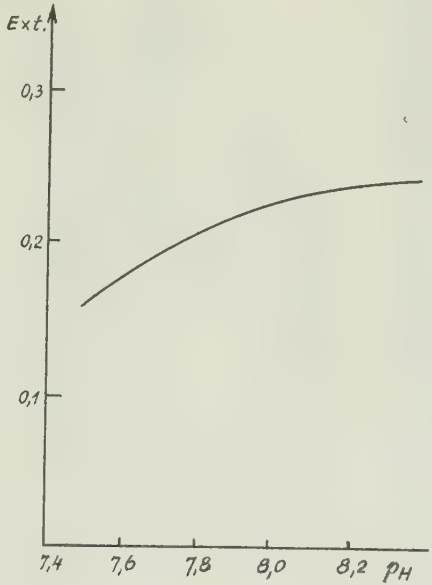


Abb. 8
pH-Abhängigkeit der Extinktion

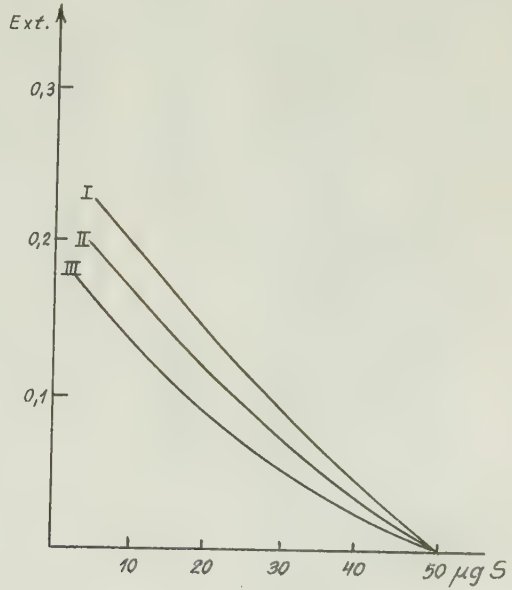


Abb. 9
Sulfiteichkurven nach Wartezeiten:
I 20 Minuten
II 60 Minuten
III 100 Minuten

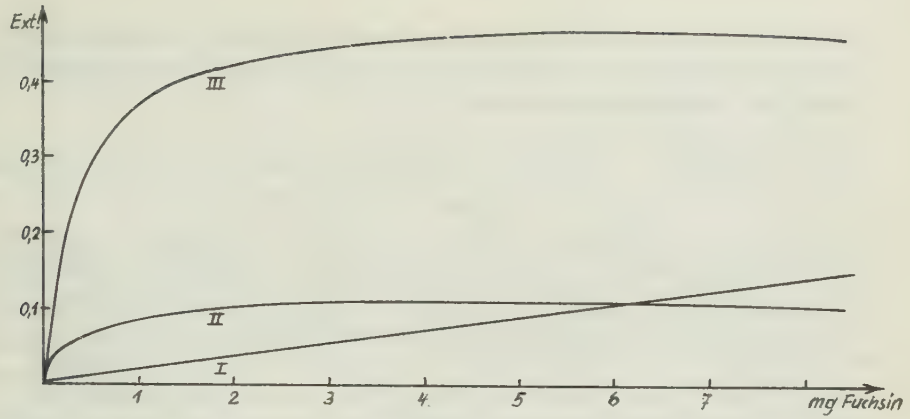


Abb. 10 Einfluss der Fuchsinmenge auf die Reaktion mit Sulfit und Formaldehyd

I Blindwert; II mit 11 µg SO_3-S;+) III mit 50 µg SO_3-S.+)

Die Reagenzienzugabe nach einem genauen Zeitplan stört bei der Durchführung von Reihenanalysen. Ausserdem birgt das häufige Pippetieren Fehlermöglichkeiten in sich, da die Extinktion von der Reagenzienmenge abhängig ist. Demgegenüber bietet nach eigenen Versuchen die Vereinigung der Säure mit der Fuchsinlösung zu "säureentfärbtem Fuchsin" wesentliche Vorteile: Da Fuchsin und Säure entgegengesetzten Einfluss auf die Extinktion haben, wirken sich geringe Schwankungen in der Reagenzzugabe nicht auf die Ergebnisse aus.

Bei neutralen Fuchsinlösungen erschweren Farbstoffverlust, durch Ablagerungen an Glasgefässen und Pipetten verursacht, die Sulfitbestimmung. Demgegenüber lagert sich aus säureentfärbtem Fuchsin kein Farbstoff ab; auch nach längerer Aufbewahrungszeit der Reagenzlösung sind Blindwert und Extinktion gleichbleibend. Die Gefahr eines SO_2-Verlustes nach Ansäuern der Sulfitlösungen ist ebenfalls beseitigt, da im Augenblick der Reagenzzugabe das entstehende SO_2

+) Blindwert abgezogen

durch das säureentfärbte Fuchsin gebunden wird. Gleichzeitig anwesendes Sulfid entweicht als Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung, so dass folgende Umsetzungen nicht eintreten können:

$$2\,H_2S + H_2SO_3 = 3\,S + 3\,H_2O \quad \text{und} \quad 3\,H_2S + H_2S_2O_4 = 5\,S + 4\,H_2O$$

Diese Reaktionen sind möglicherweise die Ursache der Trübungen, die bei der Sulfitbestimmung nach Bohnstedt und Budenz schon bei Anwesenheit geringer Sulfidmengen auftreten. Ausserdem ist die Bestimmung nicht mehr von der Einhaltung genauer Zeitabstände bei der Reagenzzugabe abhängig, da das an Fuchsin gebundene Sulfit 48 Stunden beständig ist. Es ist auf diese Weise möglich, bereits an der Quelle das Reagenz, und erst später im Laboratorium die Formaldehydlösung zuzugeben. 10 Minuten nach der Formaldehydzugabe erfolgt die Messung der Extinktion bei 570 mμ.

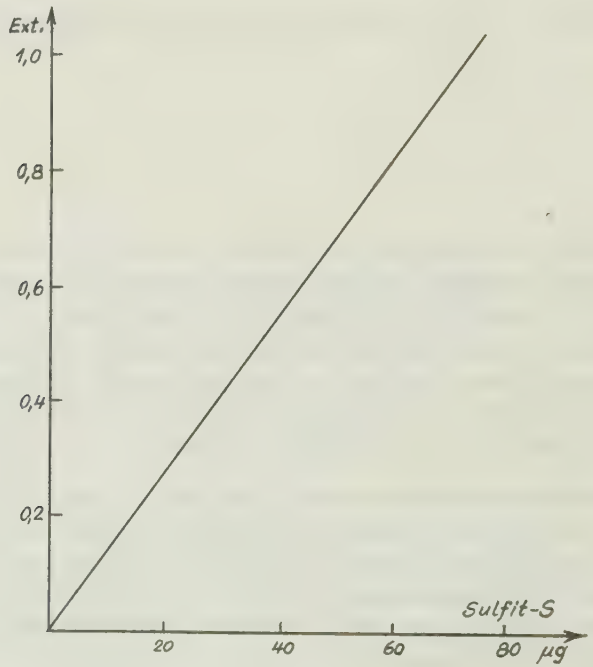


Abb. 11 Sulfit-Eichkurve

Die Eichkurve gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Es können bis zu 80 µg Sulfitschwefel in der Probe bestimmt werden, bei einer gegenüber dem Verfahren von Bohnstedt und Budenz um weitere 80 % gesteigerten Empfindlichkeit (ε = 44170). Bei Verwendung von 80 ml Probelösung und 5-cm-Küvetten können noch 0.0018 mg/l Sulfitschwefel bestimmt werden. Als Eichlösung diente eine stark verdünnte Sulfitlösung, die ca. 2 Tage beständig war.

Bemerkungen: Dithionit bildet wie Sulfit eine Rotfärbung mit Fuchsin-Formaldehyd; die Bestimmung des Schwefels aus der Sulfiteichkurve ergibt die Hälfte des vorhandenen Dithionitschwefels [+]. Es war nicht möglich, Sulfit und Dithionit in den geringen Konzentrationen, wie sie im Mineralwasser vorkommen, quantitativ zu trennen.

Obwohl man annehmen könnte, dass Dithionit in wässriger Lösung in Sulfit oder in Thiosulfat und Bisulfit gespalten wird ($2\ S_2O_4^{--} + H_2O = S_2O_3^{--} + 2\ HSO_3^-$), sind verdünnte Dithionitlösungen ausserordentlich stabil; auch beim Ansäuern erfolgt kein Zerfall in elementaren Schwefel.

Da mit der Möglichkeit einer Abspaltung von Sulfit aus Thiosulfat bei der Sulfitbestimmung mit Fuchsin-Formaldehyd wegen der anwesenden Säure gerechnet wurde, erfolgte die Sulfitbestimmung auch bei Anwesenheit wechselnder Mengen Thiosulfat. Dabei ergaben sich folgende Zusammenhänge: Thiosulfat wird durch die Säure nur in sehr geringem Masse zu Sulfit zersetzt, wobei aber das abgespaltene Sulfit bei Erhöhung der Thiosulfatmenge im Quadrat anwächst. So werden bei Anwesenheit von 1.28 mg Thiosulfatschwefel 2.4 µg als Sulfit gefunden. Nach Verdoppelung der Thiosulfatmenge erhält man die vierfache Sulfitmenge, und bei vierfacher Thiosulfatmenge steigt der Sulfitanteil auf das Sechzehnfache. Trägt man die gefundenen Sulfitwerte nicht in ihrer Menge, sondern in Prozenten des anwesenden Schwefels auf, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Zersetzung von der Thiosulfatkonzentration. Werden z.B. von 0.64 mg Thiosulfatschwefel 0.1 % zu Sulfit zersetzt, so steigt dieser Anteil bei zehnfacher Thiosulfatmenge auch auf das Zehnfache (1 %). Diese quantitativen Untersuchungen über die Beständigkeit der freien Thioschwefelsäure in niederen Konzentrationen zeigen für die Analytik, dass bei den üblichen Thiosulfatkonzentrationen im Mineralwasser (unter 1 mg Thiosulfatschwefel im Liter) das Thiosulfat die Sulfitbestimmung mit Fuchsin-Formaldehyd nicht stört.

[+] Diese Reaktion kann daher auch zur Bestimmung des Dithionitschwefels Anwendung finden.

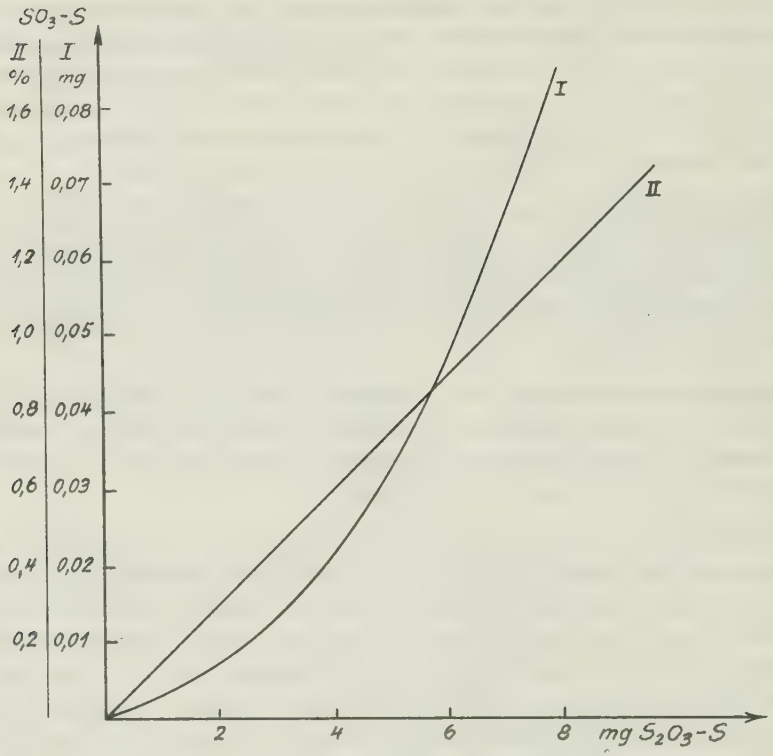


Abb. 12 Die Säurezersetzung des Thiosulfats.
Einfluss der Thiosulfat-Konzentration auf den Zerfall zu Schwefeldioxyd.

Beispiel: Bei einem Thiosulfatgehalt von 1.5 mg S/l und Verwendung von 80 ml Wasser zur Sulfitbestimmung sind in der Probe 120 µg Thiosulfatschwefel enthalten, von denen 0.024 µg als Sulfitschwefel auftreten. Erst bei einem Thiosulfatgehalt von 25 mg S/l beträgt der Fehler 1 µg, der aber bei bekanntem Thiosulfatgehalt errechnet und abgezogen werden kann. Derart hohe Thiosulfatkonzentrationen sind im Mineralwasser jedoch nicht zu erwarten.

4. Bestimmung von elementarem Schwefel

a) Messung der UV-Absorption des Schwefels in organischer Lösung

Für diese Bestimmung wurde der im Wasser kolloidal gelöste Schwefel mit einem organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt. Durch kräftiges Schütteln des Wassers mit dem Lösungsmittel wird der kolloidale Zustand des Schwefels aufgehoben und der Schwefel gelöst. Die aufgestellte Absorptionskurve der organischen Lösung zeigt ein Maximum bei 273-276 mμ, die Eichkurve gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Als Lösungsmittel wurde das von Garcia-Fernandez (34) vorgeschlagene Trichloräthylen verwendet, da es gegenüber anderen Lösungsmitteln Vorteile bietet. Trichloräthylen löst den Schwefel schnell und ist mit Wasser nicht mischbar. Es kann mit Wasser überschichtet und so am Verdunsten gehindert werden. Auf diese Weise bleibt die Schwefelkonzentration im Lösungsmittel konstant. Das verwendete Trichloräthylen ("reinst") hatte zwar bei 276 mμ eine geringe Eigenabsorption, die jedoch die Messung der Lösung gegen das reine Lösungsmittel nicht störte. Zur Kontrolle wurde auch eine Eichkurve mit Hexan ("für UV-Spektroskopie") als Lösungsmittel aufgestellt, die sich aber mit der für Trichloräthylen deckte.

Diese Schwefelbestimmung wurde für den Bereich von 10-50 μg S/ml Trichloräthylen angewendet. Bei noch kleineren Schwefel-Gehalten können eventuell mitgelöste andere Stoffe die Extinktion beeinflussen und Fehler verursachen. Bei niedrigen Konzentrationen bewährte sich die nachstehend unter b beschriebene Methode.

b) Reduktion des gelösten Schwefels zu Sulfid

Die Reduktion des mit Trichloräthylen ausgeschüttelten Schwefels erfolgt analog der des Thiosulfats (siehe Seite 11) und verläuft quantitativ zu Sulfid. Bei der Destillation geht aber das Trichloräthylen in die Vorlage über, setzt sich ab und verhindert nach der Methylenblaureaktion ein genaues Auffüllen der blauen wässrigen Lösung auf 100 ml. Diese Störung wurde dadurch behoben, dass nach der Methylenblaureaktion ein Schliffhahn auf den Kolben gesetzt wurde, durch den das Trichloräthylen abgetrennt werden konnte. Meistens wurden 250 ml Wasser mit 25 ml Trichloräthylen ausgeschüttelt und bis zu 20 ml der Lösung zur Reduktion verwendet. Wenn das entstandene Sulfid in Methylenblau überführt wird, können auf diese Weise noch 0.0008 mg/l elementarer Schwefel im Wasser bestimmt werden.

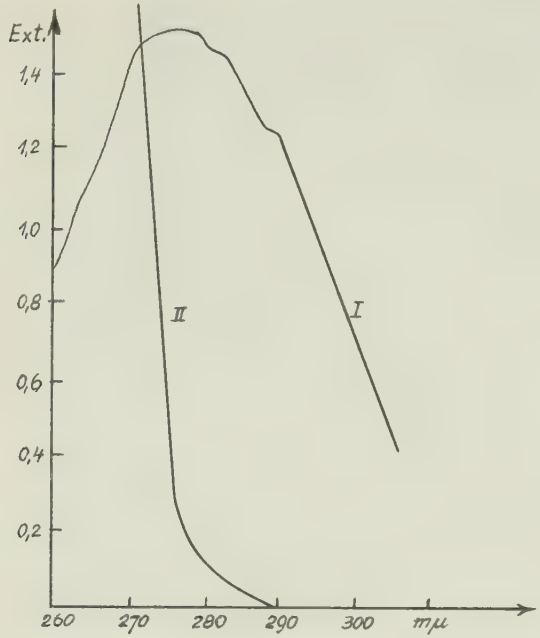


Abb. 13 UV-Absorption

I S in Tri$^{+)}$ gegen Tri^{+}

II Tri$^{+)}$ gegen Wasser

($^{+)}$ Trichloräthylen)

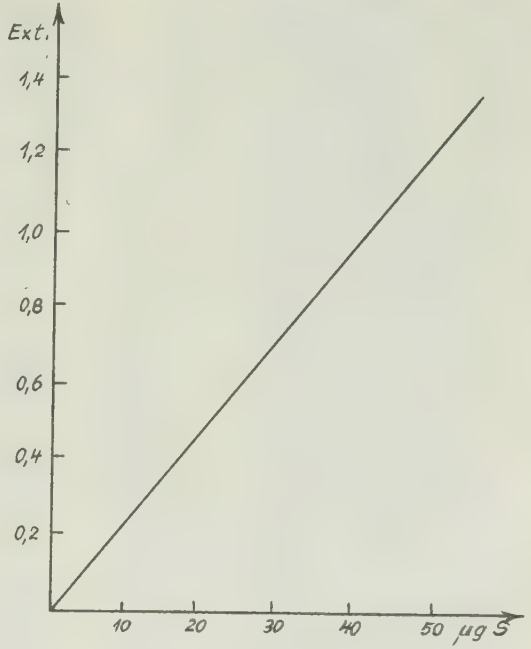


Abb. 14 Schwefel-Eichkurve

S gelöst in Tri$^{+)}$

Schwefelbestimmung durch UV-Absorption

5. Bestimmung von Polythionaten einschliesslich Dithionat

Für die Untersuchungen wurden Kaliumhexathionat ($K_2S_6O_6$)[+], Kaliumpentathionat ($K_2S_5O_6 \cdot 1.5\ H_2O$)[+], Kaliumtetrathionat ($K_2S_4O_6$) Merck, Kaliumtrithionat ($K_2S_3O_6$)[+] und Natriumdithionat ($Na_2S_2O_6 \cdot 2\ H_2O$) Riedel de Haen verwendet.

Da für die Polythionate keine spezifischen Reaktionen, die sich für eine quantitative Mikroanalyse verwenden lassen, bekannt sind, wurde versucht, die Verbindungen zu Sulfid zu reduzieren und als Methylenblau zu bestimmen. Entsprechende Versuche ergaben, dass bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid (siehe Seite 11) alle angeführten Verbindungen, mit Ausnahme des Dithionats, in bestimmten Anteilen in Sulfid oder Sulfit überführt werden.

Tabelle 1

Ergebnisse der Polythionatreduktion mit Zinn(II)-chlorid

Polythionate	reduzierter Schwefel in % des Gesamtschwefels	
	Sulfidschwefel	Sulfitschwefel
Hexathionat	65.7	19.0
Pentathionat	64.1	21.3
Tetrathionat	52.9	24.9
Trithionat	31.0	33.4
Dithionat	--	--

Der stufenweise Zerfall der Polythionate unter Säureeinfluss erfolgt nach den Gleichungen (38):

$$H_2S_{3+n}O_6 = n\,S + H_2S_3O_6 \quad \text{I}$$

$$H_2S_3O_6 + H_2O = H_2SO_4 + H_2S_2O_3 \quad \text{II}$$

$$H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3 \quad \text{III}$$

Wenn nun angenommen wird, dass bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid ein gleichartiger Zerfall eintritt und dabei der entstehende elementare Schwefel in Sulfid übergeht, ergeben sich bei Berücksichtigung des gleichzeitig entstehenden Sulfits aus einer Berechnung der Werte nach obigen Gleichungen nur geringe Abweichungen von den gefundenen Werten der Tabelle 1.

[+] präparativ dargestellt (35; 36; 37)

Tabelle 2

Abweichungen der gefundenen von den berechneten Schwefel-Werten bei der Polythionatreduktion mit Zinn(II)-chlorid

Polythionate	Sulfidschwefel		Sulfitschwefel	
	berechnet %	Abw. zu Tab. 1 %	berechnet %	Abw. zu Tab. 1 %
Hexathionat	66.7	-1.0	16.7	+2.5
Pentathionat	60	+4.1	20	+1.3
Tetrathionat	50	+2.9	25	-0.1
Trithionat	33.3	-2.3	33.3	0.1

Bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen und der Tatsache, dass die Eichlösungen der unbeständigen Polythionate nicht immer frei von anderen Schwefelverbindungen waren, macht dies den angenommenen Reaktionsablauf wahrscheinlich. Bei der Reduktion gehen also bestimmte S-Atome des Polythionatmoleküls in Sulfid und Sulfit über.

Tabelle 3

Durch Zinn(II)-chlorid reduzierbare S-Atome des Polythionatmoleküls

Polythionate	Schwefelatome			reduzierter S
	Gesamt	Sulfid	Sulfit	in % des Gesamt-S
Hexathionat	6	4	1	83.3
Pentathionat	5	3	1	80
Tetrathionat	4	2	1	75
Trithionat	3	1	1	66.7

Um die Alkaliempfindlichkeit der Polythionate auszunützen, wurde die Reduktion auch mit Stannit ausgeführt. Die zu Sulfid reduzierte S-Menge änderte sich jedoch nicht, während der Sulfitschwefel sich jeweils verdoppelte. Wenn auch bei dieser Reduktion der beschriebene Reaktionsablauf angenommen wird, erfolgt die Disproportionierung des Trithionats nicht wie bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid nach Gleichung II, sondern folgendermassen:

$$S_3O_6^{--} + 2e = SO_3^{--} + S_2O_3^{--}.$$

Es tritt also bei der Trithionatreduktion ein zweites Schwefeldioxydmolekül auf und verdoppelt so die Sulfitwerte bei der Reduktion mit Stannit. Die Summe der bei der Reduktion mit Stannit erhaltenen Sulfid- und Sulfit-Schwefelwerte ergeben in jedem Fall, im Gegensatz zur Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, den gesamten in den Polythionaten enthaltenen Schwefel.

Darüber hinaus lassen sich durch die Ermittlung des Verhältnisses reduzierter Schwefel (Sulfid-S + Sulfit-S aus der Zinn(II)-chloridreduktion) zu Gesamtschwefel (Sulfid-S + Sulfit-S aus der Stannitreduktion) und durch die Bestimmung des Verhältnisses Sulfid zu Sulfit (aus der Zinn(II)-chlorid-Reduktion) ungefähre Angaben über die qualitative und quantitative Zusammensetzung eines Gemisches machen. Wenn nur ein Gemisch von Tetrathionat und Pentathionat vorliegt - was in den meisten Fällten ohne grossen Fehler anzunehmen ist (39) -, so kann die Zusammensetzung des Gemisches quantitativ berechnet werden.

Dithionat ($S_2O_6^{--}$) wird durch keine der genannten Methoden reduziert. Es bestehen auch keine spezifischen Methoden für eine Bestimmung. Das Dithionat wurde daher mit Säure zu Sulfat und Schwefeldioxyd disproportioniert und das letztere bestimmt. Vorschriften für diese Dithionatbestimmung sind von Ashley (40), Fischer und Classen (41) sowie Kubina (42) beschrieben worden. Um die für die eigenen Untersuchungen erforderliche Empfindlichkeit zu erreichen, wurde das Verfahren insofern abgeändert, als zur Zersetzung statt Salzsäure die nichtflüchtige Phosphorsäure, und zur Bestimmung des überdestillierenden Schwefeldioxyds nicht die Titration mit Jod, sondern die colorimetrische Methode mit Fuchsin-Formaldehyd (siehe Seite 15) verwendet wurde. Statt der Apparatur von Fischer und Claussen wurde für Zersetzung und Destillation die für die Sulfiddestillation beschriebene Destillationsapparatur benützt (siehe Seite 9). Bei Verwendung von 160 ml Probelösung zur Dithionat-Disproportionierung können noch 0.0018 mg/l Dithionatschwefel bestimmt werden.

II. Bestimmungen verschiedener Schwefelverbindungen in Gemischen

Teilweise sind die in Abschnitt I beschriebenen Methoden so spezifisch und störungsfrei, dass sie auch für die Bestimmung der entsprechenden Schwefelverbindungen in Gemischen verwendet werden können. Da aber gerade bei der Analyse von Gemischen näher verwandter Verbindungen die Möglichkeit gleichartiger Reaktionen und Umsetzungen miteinander besteht, lassen sich Trennungen vor der Einzelbestimmung nicht immer vermeiden. So mussten auch für die Analyse von Schwefelverbindungen in Gemischen Trennungsreaktionen ausgearbeitet werden. - In allen Fällen - ausser bei der Bestimmung des elementaren Schwefels - findet bei der Probenahme eine Fixierung mit Zinkacetat statt.

1. Bestimmung von Sulfid: Die Methylenblaureaktion kann ohne Abtrennung störungsfrei in einem Gemisch von Schwefelverbindungen ausgeführt werden. Der ermittelte Schwefelwert setzt sich aus Sulfid, Hydrogensulfid und Schwefelwasserstoff zusammen.

Eine Differenzierung dieser Bindungsformen ist auf Grund des pH-abhängigen Gleichgewichts der Komponenten möglich. Die Berechnung erfolgt nach Bestimmung des pH-Wertes der Probe nach der Gleichung von Fresenius und Fuchs (43).

2. Bestimmung von Thiosulfat: Thiosulfat kann im Gemisch der Schwefelverbindungen ohne Abtrennung einer Komponente durch die Zeitreaktion bestimmt werden. Bei Störungen muss eine Eichkurve für die betreffende Probe aufgestellt werden (vgl. Seite 14).

3. Bestimmung von Sulfit einschliesslich Dithionit: In den meisten Fällen lässt sich Sulfit durch die Fuchsin-Formaldehydreaktion direkt in der Probelösung bestimmen. Unter Umständen kann aber diese Farbreaktion durch vorhandene oder bei der Reaktion entstehende Trübstoffe gestört werden. In derartigen Fällen ist es notwendig, das Sulfit selektiv abzutrennen. Dies gelingt durch Versetzen der Probe mit Cadmiumacetat und anschliessendem Ansäuern mit Citronensäure. Das leicht lösliche Cadmiumsulfit geht dabei in Lösung und Schwefeldioxyd kann durch Erhitzen in eine Vorlage mit Natronlauge und Zinkacetat übergetrieben werden. Bei Anwesenheit von Dithionitschwefel geht dieser nur zur Hälfte in Schwefeldioxyd über.

4. Bestimmung von elementarem Schwefel: Die Isolierung ist durch Ausschütteln der Wasserprobe mit Trichloräthylen verhältnismässig einfach durchzuführen (vgl. Seite 21).

5. Bestimmung von Polythionaten: Bei der Polythionatbestimmung ist die Ausschaltung des Sulfids wegen seines Vorwaltens in den Mineralwässern gegenüber den anderen Schwefelverbindungen von besonderer Wichtigkeit. So resultiert der zu Sulfid reduzierte Gesamtschwefel (z.B. nach Zinn(II)-chloridbehandlung) überwiegend aus dem von vornherein im Mineralwasser vorhandenen Sulfid. Hierdurch wird die Berechnung der geringen Mengen an Polythionaten erschwert. Obgleich das Sulfid allein in einer gesonderten Probe bestimmt, und vom gesamten, nach Reduktion aller Schwefelverbindungen erhaltenen Sulfid abgezogen werden kann, liegen doch die möglichen Fehler einer solchen Differenzbestimmung auf der Hand.

Der Versuch, aus einem mit Zink fixiertem Gemisch nur Sulfid ohne Einwirkung auf andere, gleichzeitig vorkommende Schwefelverbindungen abzutrennen, erschien nach der vorliegenden Literatur zunächst wenig aussichtsreich. So gelang es auch nicht, mit Pufferlösungen von verschiedenen pH-Werten den Schwefelwasserstoff selektiv abzutrennen, da entweder Zinksulfid nicht völlig gelöst oder - in stärker saurem Milieu - Thiosulfat schon teilweise zerstört wurde. Erst der Gedanke, das Zink vom Sulfid durch Zugabe eines entsprechenden Metall-Komplexbildners zu trennen, führte zum Ziel. Durch Natriumäthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) wurde Zink komplex gebunden und Sulfid freigesetzt. Das vorher an Zink gebundene Sulfid konnte dann ohne weiteres aus dem leicht saurem Reaktionsgemisch als Schwefelwasserstoff abdestilliert werden, ohne dass Thiosulfat oder Polythionat verändert wurde. Aus Sulfit wird bei der Abtrennung des Sulfids Schwefeldioxyd frei, das mit dem Schwefelwasserstoff abdestilliert.

Es stellte sich heraus, dass nach dieser Destillation mit Komplexon im Destillationsrückstand der elementare Schwefel nicht mehr auszuschütteln oder zu reduzieren ist. Bei der Reduktion des Rückstandes mit Zinn(II)-chlorid oder Stannit erhält man also nur den aus Thiosulfat und Polythionat reduzierbaren Schwefel. Aus den durch Reduktion der mit Komplexon behandelten Proben erhaltenen Sulfid- und Sulfit-Werten kann nach Abzug der Mengen für Thiosulfat (aus der Zeitreaktion bekannt) der Polythionatgehalt berechnet werden (siehe Seite 25).

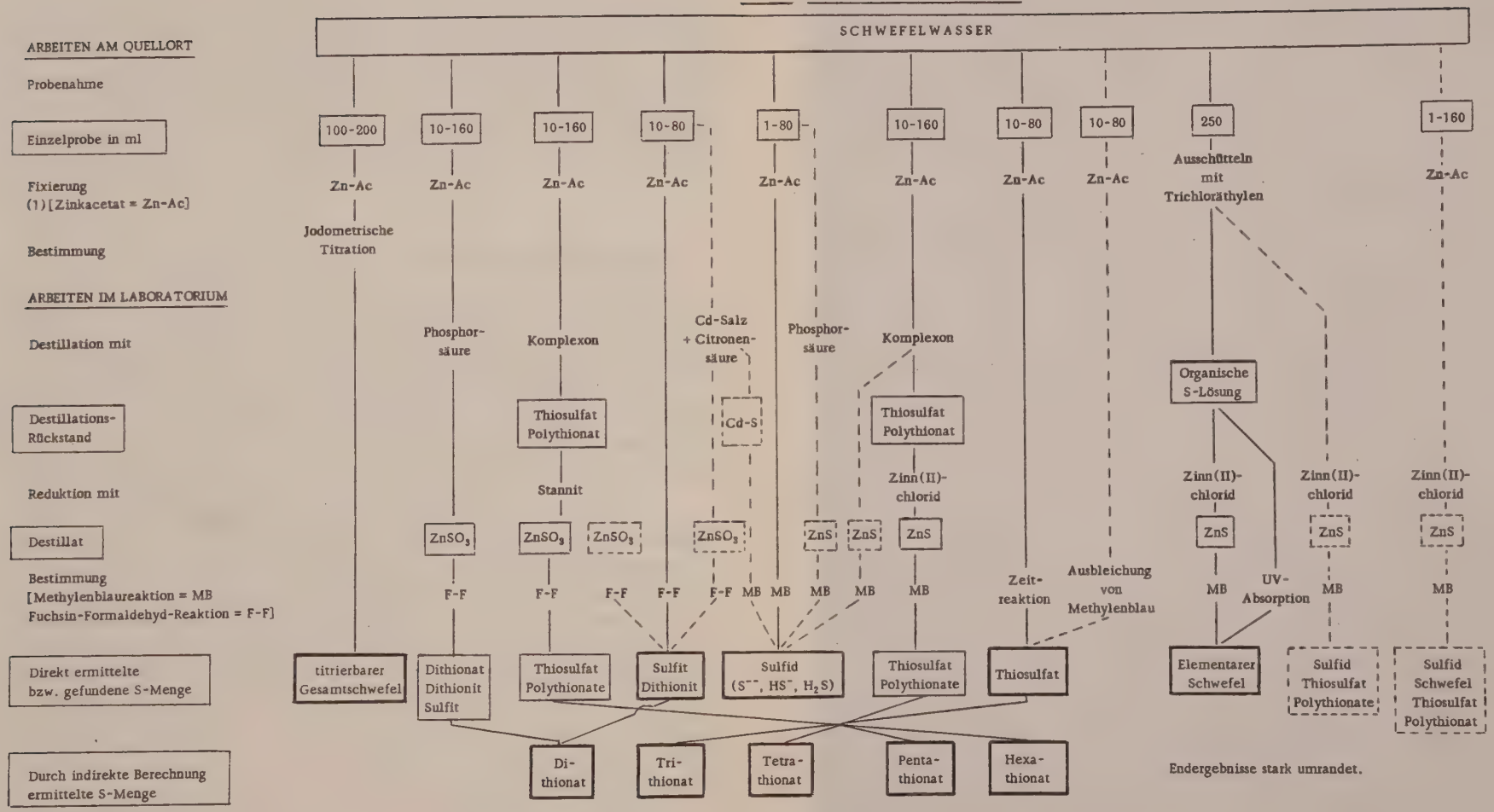
Anmerkung: Sulfat kann nur dann mit Zinn(II)-chlorid und Phosphorsäure zu Sulfid reduziert werden, wenn die Reaktion wasserfrei ausgeführt wird (44, 45, 46). Unter den Bedingungen der beschriebenen Reduktionen findet jedoch keine Reduktion des Sulfats statt. Dies ist wesentlich, da in den Wässern mit erheblichen Sulfatmengen gerechnet werden muss und auch in den Reagenzien Sulfat vorhanden sein kann.

6. Bestimmung von Dithionat: Der Dithionatgehalt in Gemischen von Schwefelverbindungen errechnet sich aus der Differenz zwischen der Extinktion der direkten Fuchsin-Formaldehydreaktion und der Extinktion nach Disproportionierung. Die Säurezersetzung des Dithionats kann nicht im Rückstand der Sulfidabtrennung erfolgen, da es sich herausgestellt hat, dass nach Kochen mit Komplexon die Disproportionierung des Dithionats nicht mehr möglich ist.

Mit den beschriebenen Bestimmungs- und Trennungsreaktionen gelingt eine quantitative Trennung von Schwefelverbindungen in Gemischen. Die nachfolgende Tabelle zeigt in einer Übersicht die möglichen Reaktionen für eine quantitative Bestimmung. Je nach den Verhältnissen am Untersuchungsort sowie der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung einer Probe kann der eine oder andere Weg gewählt werden.

Der normalerweise anzuwendende Analysengang ist im nachfolgenden Analysenschema mit ausgezogenen Linien, die anderen Möglichkeiten, sowie die nur bei bestimmten Verhältnissen notwendigen Wege sind mit unterbrochenen Linien gezeichnet.

Abb. 15 ANALYSEN-SCHEMA



B. Untersuchung von Heilquellen im Hinblick auf ihre Schwefelverbindungen

Mit den ausgearbeiteten Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen an Schwefelverbindungen in Gemischen wurden einige Schwefelquellen untersucht. Es kam darauf an, sowohl die primär im Quellwasser vorhandenen Schwefelverbindungen als auch deren Veränderungen oder Verluste innerhalb des Bade-Betriebes zu ermitteln. Die Analysenergebnisse sollten in vergleichender Betrachtung die Ursachen von Veränderungen aufzeigen und einige Folgerungen herausstellen. Diese Untersuchungen erfolgten an den Quellen zweier Heilbäder, [+)] deren Schwefelwässer nachfolgend näher charakterisiert werden.

1. Vorkommen von Schwefelverbindungen in den untersuchten Quellen

Die Quellwässer wurden sowohl in den Fassungsschächten als auch am freien Überlauf entnommen und analysiert. Die Entnahme der verschiedenen Wasserproben aus den Quellen und im Badebetrieb erfolgte nach den speziellen Gesichtspunkten der Mineralwasseranalyse (48). Die für eine Analysierung instabiler Schwefelwässer besonders einzuhaltenden Massnahmen sind i.Abschn. A beschrieben worden. Die Untersuchungen wurden einerseits nach Einrichtung eines behelfsmässigen Laboratoriums unmittelbar am Quellort und andererseits mit fixierten Kontrollproben später im Laboratorium durchgeführt.

Die Quellen des Heilbades A besitzen nach den vorliegenden Heilwasseranalysen des Balneologischen Institutes aus dem Jahre 1954 bzw. 1959 jeweils 590 und 581 mg feste gelöste Mineralstoffe je Kilogramm Wasser. Der "Titrierbare Gesamtschwefel" der Quelle A I beträgt 6.4 mg/kg, der Quelle A II 7 mg/kg. Quelle A I tritt aus einer älteren Schachtfassung aus, die sich aber quellentechnisch in einem zufriedenstellendem Zustand befand. Quelle A II ist im Jahre 1957 neu gefasst worden.

[+)] Im folgenden mit A und B bezeichnet.

Tabelle 4

Schwefelverbindungen in den Quellen des Heilbades A

Schwefelverbindungen	Quelle A I		Quelle A II	
	µg/l S	%-Anteil am Gesamt-S	µg/l S	%-Anteil am Gesamt-S
Sulfide	6055	87.36	6880	86.49
Dithionit	462	6.66	600	7.54
Thiosulfat	364	5.25	446	5.60
Polythionate	0	0	0	0
Elementarer Schwefel	50	0.72	28	0.35
Dithionat	0	0	0	0
Gesamtschwefel	6931	100.0	7954	100.0

Das Quellwasser der Heilquelle B besitzt nach der letzten Heilwasseranalyse aus dem Jahre 1953 654 mg/kg feste gelöste Mineralstoffe und einen Gehalt an "Titrierbarem Gesamtschwefel" von 3.77 mg/kg. Der bauliche Zustand der Schachtfassung wies grosse Mängel auf. Das brüchige Mauerwerk bot keine Gewähr für Luft- und Fremdwasser-Abschluss +).

Tabelle 5

Schwefelverbindungen in der Quelle des Heilbades B

Schwefelverbindungen	µg/l S	%-Anteil am Gesamt-S
Sulfide	4300	76.56
Dithionit	360	6.41
Thiosulfat	188	3.34
Polythionate	546	9.72
Elementarer Schwefel	222	3.95
Dithionat	0	0
Gesamtschwefel	5616	100.0

Die Untersuchungen ergaben, dass bereits in den Quellwässern der Schachtfassungen verschiedene Schwefelverbindungen vorhanden sind, die im Ergebnis der

+) Die geplante Neufassung der Quelle wurde Ende 1959 durchgeführt.

jodometrischen Bestimmung nicht zum Ausdruck kommen oder in ihr gar nicht enthalten sein können. (Tabelle 4 und 5). Eine Restreduktion im Filtrat nach Sulfidfällung oder eine Differenz zwischen "Titrierbarem Gesamtschwefel" und Sulfidschwefel wurde bisher üblicherweise als Thiosulfat berechnet und angegeben (2, 49). Demgegenüber folgerten Cherbuliez und Herzenstein (2) aus ihren Untersuchungen in Pistyan, dass sich in den dortigen Thermalquellen nicht Thiosulfat, sondern Dithionit neben Sulfid befindet. Die eigenen Analysen zeigten, dass in den untersuchten Quellen beide Verbindungen vorkommen. Die Annahme, dass allgemein sowohl Thiosulfat als auch Dithionit neben Sulfid primär in Schwefelquellen vorhanden sind, fand ihre Bestätigung durch weitere Schwefelquellen-Untersuchungen im Rahmen der Analysen des Balneologischen Institutes. Thiosulfat und Dithionit waren in den Wasserproben aus verschiedenen Quellfassungen in wechselnden Mengen stets nachweisbar. Statt Dithionit könnte allerdings auch Sulfit in den Schwefelwässern vorhanden sein. Eine analytische Unterscheidung der beiden Ionen war nicht möglich (vgl. Seite 19). Auf Grund von eigenen Beobachtungen über die gute Beständigkeit sehr verdünnter Dithionitlösungen im Gegensatz zum raschen Zerfall von Sulfit (vgl. Seite 19) und nach Angaben in der Literatur (2, 50a) war aber vorwiegend mit der Anwesenheit von Dithionit zu rechnen. Die Werte der Bestimmung mit Fuchsin-Formaldehyd wurden daher regelmässig auf Dithionitschwefel berechnet.

2. Veränderungen der Zusammensetzung der Schwefelwässer

Da sich die Schwefelverbindungen im Quellwasser durch Oxydation und durch Reaktionen miteinander laufend verändern können, gibt das Analysenergebnis an und für sich nur ein Bild der Zusammensetzung im Zeitpunkt der Untersuchung. Die konstante Schüttung der untersuchten Quellen und der gleichmässige Durchfluss des Wassers durch die Badeanlagen - zumindest während des Bade-Betriebs - liessen jedoch an bestimmten Entnahmestellen eine gleichbleibende Zusammensetzung erwarten. Die Veränderungen der Schwefelverbindungen waren daher nicht so sehr in zeitlichen Abständen, sondern vor allen Dingen - unabhängig vom Zeitpunkt der Entnahme - im Verlauf der durchflossenen Leitungsstrecken zu beobachten.

Es stellte sich aber trotzdem heraus, dass bei Analysen in grösseren Zeitabständen die Zusammensetzung des Wassers an ein und derselben Entnahmestelle geringen Schwankungen unterworfen ist, die hauptsächlich durch jahreszeitliche Unterschiede der Quell-Schüttung und Quellwasser-Zusammensetzung in gewisser Abhängigkeit von den Grundwasserverhältnissen bedingt sind. Um diese Fehler auszuschalten und vergleichbare Werte zu erhalten, wurden nur die

Schwefelwerte derjenigen Proben miteinander verglichen, die zur gleichen Zeit zur Analysierung kamen. Durch eine derartige Gegenüberstellung der Ergebnisse aus verschiedenen Schwefeluntersuchungen in den Bädern, konnten die Unterschiede und Gemeinsamkeiten in den Veränderungen festgestellt werden.

a) Veränderungen in den Quellen des Heilbades A

Eine vergleichende Betrachtung der Schwefelverbindungen im Wasser des Quellenschachtes und im Kaltwasser am Wanneneinlauf zeigte, dass bereits auf dem Ableitungsweg im Rohrstrang (ca. 250 m Länge) Oxydationseinflüsse wirksam werden; die in der Quelle ursprünglich vorhandenen Schwefelverbindungen nehmen mengenmässig ab. Diese Abnahme bezog sich vor allem auf den Sulfidschwefel und nicht so sehr auf die übrigen Schwefelverbindungen. Der Sulfidschwefel allein zeigte eine grössere prozentuale Abnahme als die Summe der Schwefelverbindungen +), da die Oxydation des Sulfids teilweise zu einer Zunahme auftretender Zwischenverbindungen ++) führt. Die Zwischenverbindungen stiegen bei der Ableitung von 11-14% auf 16-18% des Gesamtschwefels in den Proben an.

Bemerkenswert war die Feststellung, dass beim Erhitzen des Schwefelwassers in den Boilern des Badebetriebs auf ca. 80°C keine Oxydation und kein Entweichen von Schwefelwasserstoff erfolgte. Der Gehalt an Sulfidschwefel war im Heisswasser ebenso hoch wie im Kaltwasser. Auch der Gesamtschwefel des Heisswassers zeigte keine Abnahme. Kalt- und Heisswasserschwefel unterschieden sich lediglich in der Art der Schwefelverbindungen: elementarer Schwefel war im Heisswasser in geringerer Konzentration, Thiosulfat bzw. Polythionat dagegen in höherer Konzentration vorhanden als im Kaltwasser. Der elementare Schwefel steht demzufolge noch im Gleichgewichtsverhältnis der verschiedenen Schwefelverbindungen und kann wieder in andere Schwefelverbindungen übergehen bzw. eintreten, wie dies auch von Reaktionen unter anderen Bedingungen bekannt ist. Solche Reaktionen sind z.B. die Synthese von Thiosulfat durch Kochen von Sulfitlösungen mit elementarem Schwefel (38b), die Hydrolyse des elementaren Schwefels nach der Gleichung $4S + 2H_2O + 2OH^- = S_2O_3^{--} + 2H_2S$ (51)oder die Bildung von Polythionaten aus Sulfit und elementarem Schwefel in der Wackenroderschen Flüssigkeit (52). Die Untersuchungsergebnisse im Heilbadbetrieb deuten darauf hin, dass derartige Umsetzungen des elementaren Schwefels auch in den Schwefelwässern beim Erhitzen stattfinden können.

+) In der "Summe der Schwefelverbindungen" ist der Sulfatschwefel nicht enthalten.

++) Unter "Zwischenverbindungen" wird im folgenden die Summe der Schwefelverbindungen verstanden, die in ihrer Oxydationsstufe zwischen Sulfid und Sulfat liegen.

Beim Einlauf in die Wanne mischte sich heisses und kaltes Wasser zunächst ohne Veränderung der Schwefelverbindungen. Diese für die therapeutische Anwendung wichtige Erhaltung der aktiven Schwefelverbindungen ist aber nur gegeben, wenn das Einlaufen und Mischen des Wassers vom Wannenboden her erfolgt und somit eine Entgasung oder Oxydation durch Luftsauerstoff infolge eines Aufpralls des Wassers von oben vermieden wird (53). Beim Wanneneinlauf von oben ist nämlich neben einem verstärkten Geruch nach Schwefelwasserstoff eine plötzlich auftretende milchige Trübung des Wassers durch ausfallenden elementaren Schwefel wahrzunehmen. Beim Einlauf vom Wannenboden setzt erst allmählich die Oxydation ein, die jedoch dann durch die badende Person beschleunigt wird. So betrug der Verlust an Sulfid während der Zubereitung von 37°C warmen Badewasser nur 0.23-0.43 mg/l, im Verlauf der anschliessenden therapeutischen Anwendung aber 0.66-1.07 mg/l. Bei dieser Sulfidschwefelabnahme treten die vom badenden Organismus resorbierten Schwefelmengen weit zurück. Dirnagl, Drexel und Quentin (1) haben in ihren Isotopen-Untersuchungen am gleichen Quellentyp die Resorption einschliesslich der Nachresorption aus den oberen Hautschichten mit ca. 0.4 mg berechnet (Wassermenge in der Wanne ca. 200 l). Der Sulfidverlust kann verursacht werden durch Entweichen von Schwefelwasserstoff, der infolge der Gleichgewichtsverhältnisse laufend aus HS^- nachgebildet wird, durch Oxydation zu Sulfat oder durch Aufbau von Schwefelverbindungen, die in ihrer Oxydationsstufe zwischen Sulfat und Sulfid stehen. Die durch Entweichen von Schwefelwasserstoff oder durch Oxydation von aktivem Schwefel zu Sulfat entstandenen Schwefelverluste können durch die Bestimmung der Abnahme des gesamten (Nicht-Sulfat-) Schwefels ermittelt werden. Der Aufbau oder die Oxydation von Zwischenverbindungen ergibt sich quantitativ aus der Differenz zwischen Sulfidverlust und Verlust an Gesamtschwefel.

Der Verlust an Gesamtschwefel betrug beim Baden höchstens 0.45 mg/l (Sulfidverlust 0.66-1.07 mg/l). Der durch das Baden verursachte Sulfidverlust führt daher, wie die Sulfidverluste auf den Ableitungswegen, teilweise zu einem Anstieg der Zwischenverbindungen. Die einzelnen Analysenergebnisse waren etwas voneinander verschieden, da die Zusammensetzung des "stehenden" Badewassers von der Art des Mischens, der Verweildauer bis zur Probenahme und vom Badevorgang beeinflusst wird.

Die Ergebnisse am Wasserauslauf in der Trinkhalle waren erwartungsgemäss den Badewasseranalysen weitgehend ähnlich. Auffallend war allerdings der kräftige Anstieg des elementaren Schwefels im kalten Wasser auf dem Wege Quellenschacht - Trinkbrunnen. - Im Gegensatz zum Badewasser, das im Boiler auf ca. 80°C gebracht wird, findet die Anwärmung des Trinkwassers auf ca. 30°C in einem Durchlauferhitzer statt, der im Trinkbrunnen vor dem Auslauf eingebaut ist. Im angewärmten Trinkwasser ist gegenüber dem heissen Badewasser eine

Tabelle 6

Schwefelverbindungen in den Quellen des Heilbades A
an verschiedenen Entnahmestellen

Entnahmestelle und Entnahmezeit	Milligramm Schwefel in 1 Liter Wasser aus						
	H_2S, HS^-, S^{--}	$S_2O_4^{--}$	$S_2O_3^{--}$	$S_xO_6^{--}$	S	$S_2O_6^{--}$	Summe
September 1958							
Schacht Quelle A_I	6.60	0.550	0.460	0	0.086	0	7.70
Schacht Quelle A_{II}	6.06	0.462	0.364	0	0.050	0	6.93
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	5.60	0.500	0.400	0	0.149	0	6.65
Wanneneinlauf Heisswasser (80°C)	5.60	0.522	0.320	0	0.053	0	6.50
Badewanne Mischwasser (37°C)	5.37	0.428	0.405	15	0	0	6.26
Ablauf abgebadetes Wasser (33°C)	4.30	0.480	0.740	10	0.735	0	6.26
Trinkbrunnen Kaltwasser (12°C)	5.66	0.580	0.256	0	0.722	0	7.27
Trinkbrunnen Warmwasser (30°C)	4.70	0.600	0.232	0	0.050	0	5.58
November 1958							
Schacht Quelle A_I	6.26	0.448	0.420	0	0.050	0	7.18
Schacht Quelle A_{II}	5.82	0.506	0.200	0	0.050	0	6.58
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	5.27	0.274	0	0	0.900	0	6.44
Wanneneinlauf Heisswasser (80°C)	5.24	0.192	0.560		0.480	0	6.47
Badewanne Mischwasser (37°C)	4.88	0.240	0.330		0.560	0	6.01
Ablauf abgebadetes Wasser (33°C)	4.22	0.500	0.346		0.490	0	5.56
Trinkbrunnen Kaltwasser (12°C)	5.31	0.292	0	0	0.860	0	6.46
Trinkbrunnen Warmwasser (30°C)	4.94	0.312	0.540	0	0.090	0	5.88
Ablaufrinne Quelle A_I (25 m)	5.25	0.312	0.720			0	6.28
Ablaufrinne Quelle A_{II} (25 m)	5.35	0.488	0.260			0	6.10
Juni/Juli 1959							
Schacht Quelle A_I	6.88	0.600	0.446	0	0.028	0	7.95
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	5.55	0.474	0.280	0.042	0.222	0	6.57
Wanneneinlauf Heisswasser (80°C)	5.58	0.482	0.200	0.120	0.300	0	6.68
Badewanne Mischwasser (37°C)	5.14	0.370	0.480	0.300	0.215	0	6.51
Ablauf abgebadetes Wasser (33°C)	4.29	0.344	1.220	0.130	0.146	0	6.14

Anmerkung: Bei den Untersuchungen im September und November wurden Thiosulfat- und Polythionatschwefel gemeinsam, im Juni/Juli getrennt bestimmt. Im September und November wurde für den Badebetrieb ein Mischwasser aus den beiden Quellen des Heilbades benützt, im Juni/Juli wurde wegen Arbeiten an der Quelle A_{II} nur die Quelle A_I verwendet.

erhebliche Abnahme des Sulfids und ein weitgehender Verlust des elementaren Schwefels festzustellen, verursacht durch Oxydation zu Sulfat oder Entweichen von Schwefelwasserstoff bzw. Ausfällung von elementarem Schwefel. Dies lässt darauf schliessen, dass die Erwärmungsart Schwefelverluste bzw. -oxydationen entscheidend beeinflusst und die Erwärmungseinrichtung am Trinkbrunnen diese Vorgänge begünstigt.

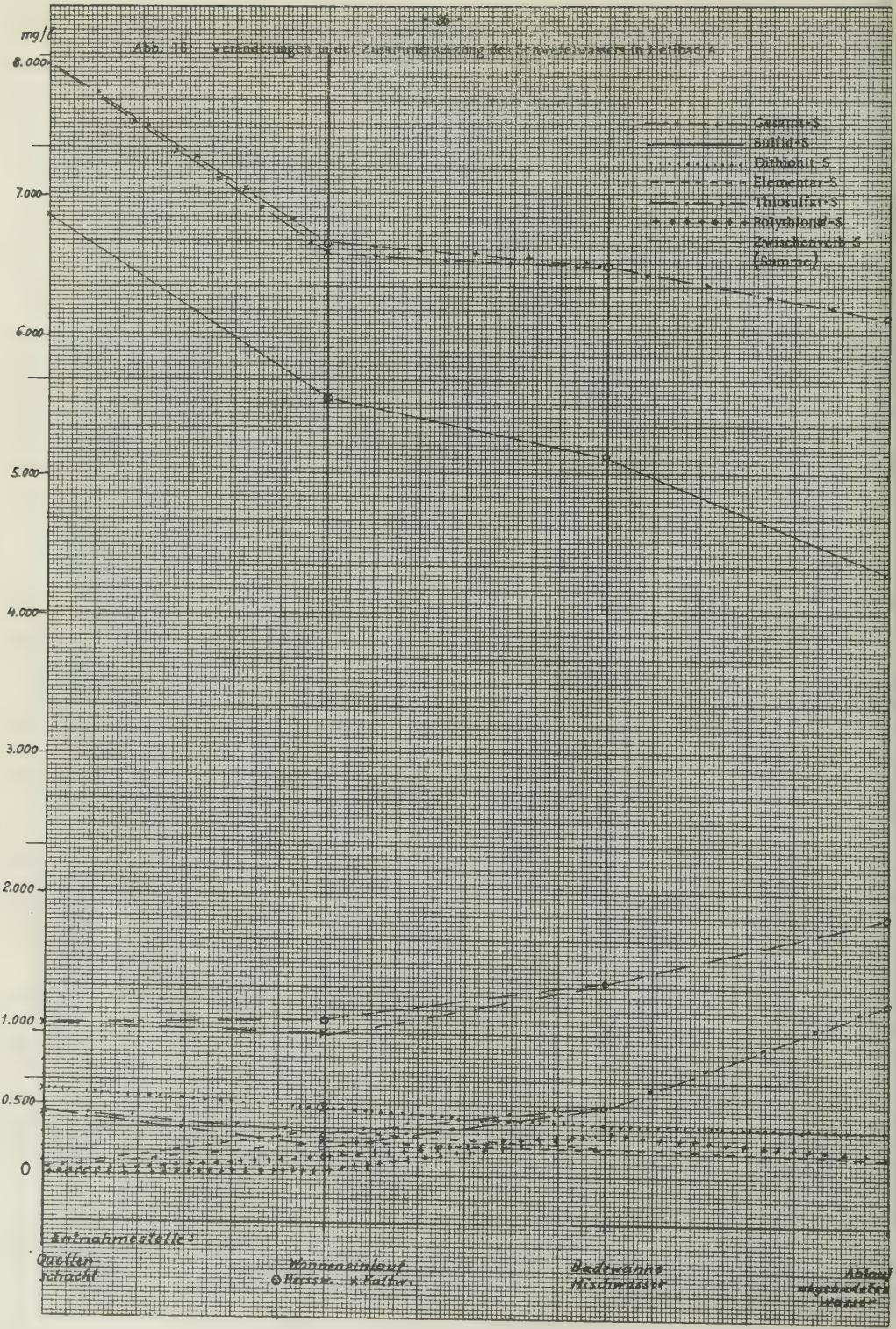
Das aus dem freien Überlauf am Quellenschacht abfliessende Schwefelwasser wurde bei beiden Quellen aus der offenen Ablaufrinne in 25 m Entfernung vom Überlauf entnommen und untersucht. Trotz des Luftzutritts waren auf dieser Strecke keine grösseren Sulfidverluste festzustellen als in der geschlossenen Leitung Quelle-Badehaus. Die rasche Abflussgeschwindigkeit mit ständig neu zufliessenden Wassermengen bei starker Quellschüttung (75 bzw. 314 l/min am Überlauf) verhindern eine schnelle Oxydation des Wassers.

Betrachtet man vergleichend die einzelnen Schwefelverbindungen auf dem gesamten Wege durch den Badebetrieb (Quelle - Wanneneinlauf - Badewasser - abgebadetes Wasser, Abb. 16), so zeigt sich, dass Sulfid auf diesem Wege mit Ausnahme der Erhitzung laufend abnimmt. Auch die Summe aller hier interessierenden Schwefelverbindungen ("Nicht-Sulfat-Schwefel") nimmt auf der ganzen Strecke ab. Die grössten Verluste, bzw. erhebliche Oxydationseinflüsse, sind während der Ableitung und beim Baden festzustellen. Aus den Untersuchungsergebnissen ist zu ersehen, dass die Bildung der Zwischenverbindungen schneller vor sich geht als die Oxydation des Sulfids oder bereits vorhandener Zwischenverbindungen zu Sulfat. Aus dieser Verzögerung der Schwefeloxydation resultiert ein bemerkenswertes Anwachsen der Zwischenverbindungen im Schwefelwasser auf dem Wege von der Quelle bis zur Anwendung.

Während Dithionat in keiner Probe nachgewiesen werden konnte, war Dithionit-Schwefel ständig in Konzentrationen zwischen 0.2 und 0.6 mg/l feststellbar. In etwas geringeren Mengen, zwischen 0.12-0.20 mg/l, trat im Heisswasser, Badewasser und abgebadeten Wasser Polythionat-Schwefel auf. Dagegen war der Gehalt an Thiosulfat und an elementarem Schwefel an den einzelnen Untersuchungsstellen sehr unterschiedlich.

Deutlich kam in den Untersuchungsergebnissen eine gegenseitige Abhängigkeit von elementarem Schwefel und Thiosulfat zum Ausdruck. Einer Zunahme von Thiosulfat entsprach in den meisten Fällen eine Abnahme von elementarem Schwefel und umgekehrt. Die Reaktionsaktivität des elementaren Schwefels war also nicht nur beim Erhitzen, sondern auch bei der Ableitung und bei der therapeutischen Anwendung festzustellen.

Abb. 18: Veränderungen in der Zusammensetzung des Schwefelwassers in Heilbad A



b) Veränderungen in der Quelle des Heilbades B

Im Wasser des Quellschachtes waren zu verschiedenen Probenahmezeiten recht erhebliche Unterschiede im Sulfidgehalt bemerkbar. Dass diese Verschiedenheiten nicht allein den üblichen jahreszeitlichen Änderungen in Abhängigkeit von den Grundwasserverhältnissen entsprechen, bewies schon die hohe Schwankungsbreite bis zu ± 22%. Ausserdem war schon innerhalb von zwei Tagen ein Unterschied von 1.12 mg/l Sulfidschwefel im Quellwasser festzustellen. Da parallel mit dem Sulfidschwefel auch der Gesamtschwefel gleichartige Mengenunterschiede aufwies, waren als Ursache der Veränderungen Fremdwasserzuflüsse wechselnder Stärke anzunehmen. Die beträchtliche Menge der schon im Quellschacht vorhandenen Zwischenverbindungen (1.3-1.5 mg/l S) zeigte, dass bereits hier eine Oxydation des Sulfids vor sich ging. Die Untersuchungen entsprachen somit den Erwartungen, die an eine differenzierte Analyse der Schwefelverbindungen als Indikator quellentechnischer Unzulänglichkeiten an der Fassung geknüpft worden waren.

Das Schwefelwasser fliesst aus der Fassung in einen unter Terrain liegenden Speicher und wird von dort in das Kurmittelhaus gepumpt. Die Untersuchung des Speicherwassers liess erkennen, dass hier im verstärktem Masse eine Oxydation wirksam wurde, die zum Verlust des Sulfids und zu einem Anstieg des elementaren Schwefels führte. Interessant war die Beobachtung, dass die obere Wasserschicht (bis ca. 30 cm Tiefe), in der die Schwefelverbindungen beträchtlich oxydiert waren, eine Schutzwirkung gegen weitere Oxydationen in der Tiefe ausübte. Wasseranalysen an der Pumpe, die das Wasser aus der Speichertiefe fördert, ergaben nämlich einen weitaus höheren Sulfidgehalt als im untersuchten oberen Speicherwasser (unten 2.66 mg/l S, oben 1.45 mg/l S). Insgesamt betrachtet tritt aber durch die Einschaltung des Speichers ein weiterer Sulfidverlust ein.

Sowohl im heissen als auch im kalten Schwefelwasser war an den Wanneneinläufen ein neuerlicher Sulfidabfall festzustellen. Im Heisswasser ergab sich ein höherer Sulfidgehalt als im Kaltwasser, so dass eine Hydrolyse des elementaren Schwefels im 80°C heissen Wasser in Betracht zu ziehen ist (vgl. Seite 32). Schulek und Mitarbeiter haben eine derartige Hydrolyse beim Kochen von Wasser mit elementarem Schwefel beobachtet (51). Auf die Möglichkeit einer solchen rückläufigen Sulfidbildung deutet auch die grosse Menge an elementarem Schwefel im Kaltwasser hin, die beim Erhitzen zugunsten eines Sulfidschwefel-Anstieges abnimmt.

Die Schwefelverbindungen des Mischwassers in der Wanne entsprechen den Mischungsverhältnissen von Kalt- und Heisswasser. Sulfidschwefel, elementarer

Tabelle 7

Schwefelverbindungen in der Quelle des Heilbades B
an verschiedenen Entnahmestellen

Entnahmestelle und Entnahmezeit	Milligramm Schwefel in 1 Liter Wasser aus						
	H_2S, HS^-, S^{--}	$S_2O_4^{--}$	$S_2O_3^{--}$	$S_xO_6^{--}$	S	$S_2O_6^{--}$	Summe
24. Februar 1958							
Quellenschacht	2.76	-	1.200			0	3.96
Pumpe Speicherwasser	1.12	-	-	-	-	-	-
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	0.422	-	2.366			0	2.79
Bewegungsbad	0.006	-	0.150			0	0.156
26. Februar 1958 (ohne Speicherung)							
Quellenschacht	3.88	-	-	-	-	-	-
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	3.77	-	-	-	-	-	-
Badewanne Mischwasser (37°C)	1.18	-	-	-	-	-	-
Ablauf abgebadetes Wasser (33°C)	0.51	-	-	-	-	-	-
Ablauf Unterwass. Massage-Bad	0.69	-	-	-	-	-	-
17. November 1958							
Quellenschacht	3.81	0.370	1.000		0.127	0	5.31
Speicher Oberfläche	1.45	0.112	0		3.010	0	4.57
Pumpe Speicherwasser	2.66	0.110	0		1.867	0	4.64
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	0.665	0.040	0.700		2.967	0	4.37
Wanneneinlauf Heisswasser (80°C)	2.31	0.170	0.440		0.580	0	3.67
Badewanne Mischwasser (37°C)	1.12	0.108	1.420		1.600	0	4.25
Ablauf abgebadetes Wasser (33°C)	0.945	0.112	0.140		2.367	0	3.56
17. Dezember 1958							
Quellenschacht	4.03	0.250	1.000		0.127	0	5.41
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	1.65	0.080	1.000		1.595	0	4.32
Wanneneinlauf Heisswasser (80°C)	2.70	0.288	0.720		0	0	3.81
Badewanne Mischwasser (37°C)	1.15	0.046	1.400		1.320	0	3.92
Ablauf abgebadetes Wasser (33°C)	1.12	0.062	0.800		1.755	0	3.73
30. Juni 1959							
Quellenschacht	4.30	0.360	0.188	0.546	0.222	0	5.62
Pumpe Speicherwasser	2.91	0.280	0.494	0.436	0.830	0	4.95
Wanneneinlauf Kaltwasser (12°C)	1.24	0.104	0.120	0.510	2.000	0	3.97
Wanneneinlauf Heisswasser (80°C)	2.55	0.142	0.288	0.385	0.500	0	3.87
Badewasser Mischwasser (37°C)	1.43	0.147	0.329	0.197	1.622	0	3.72
Ablauf abgebadetes Wasser (33°C)	0.44	0.172	1.125	0.153	1.808	0	3.70
Bewegungsbad	0.018	0.040	0	0.074	0	0	0.132

- = nicht bestimmt: 0 = nicht nachweisbar

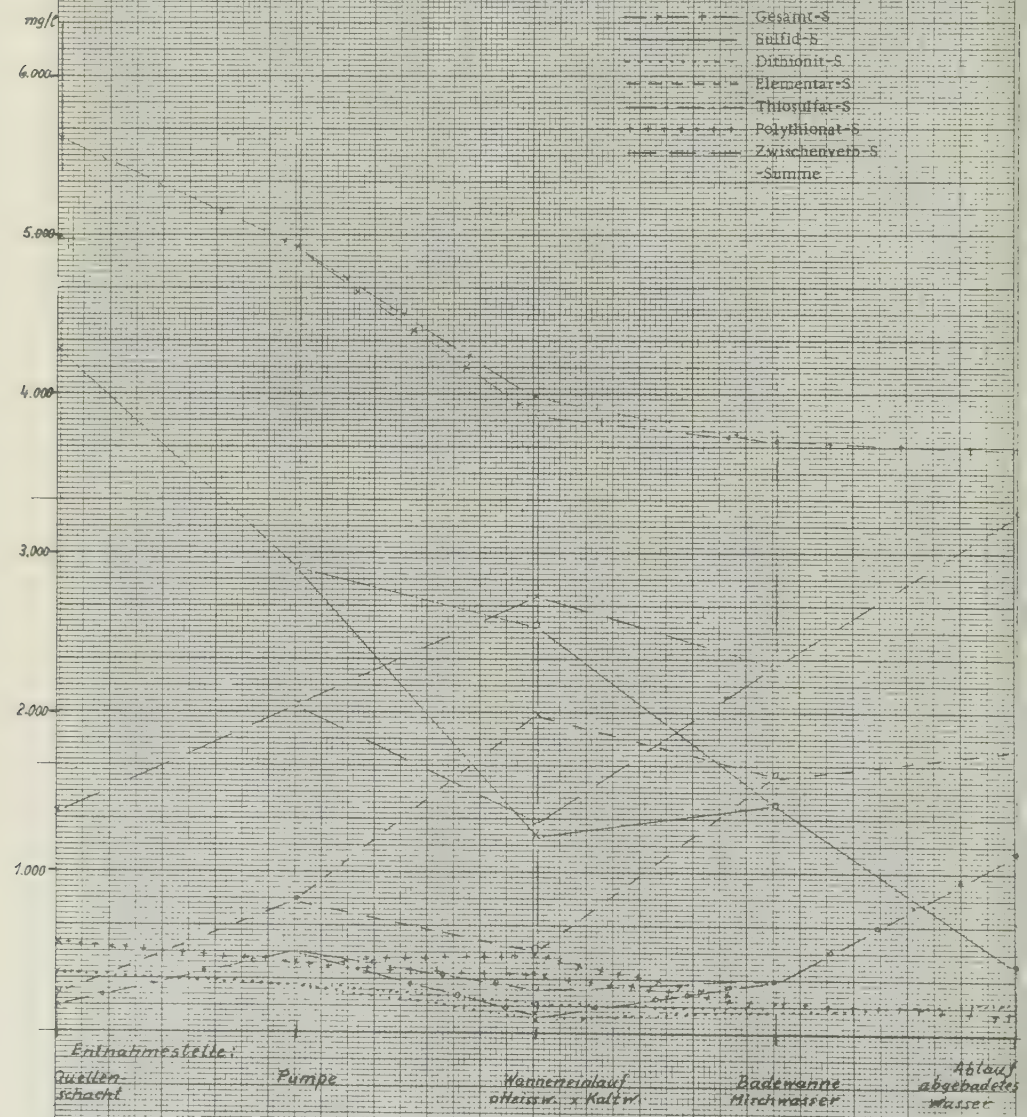
Schwefel und verschiedentlich auch Thiosulfat- und Polythionatschwefel waren im Mischwasser in gleicher Grössenordnung von 1.1-1.4 mg/l enthalten. Während des Badens sinkt zwar der Sulfidschwefel nochmals ab, doch sind die Verluste nicht so gross wie auf dem Wege Quelle - Bad. Der Abfall des Sulfidschwefels bewirkt einen Anstieg des Thiosulfatschwefels, so dass der Gesamtschwefelgehalt fast gleich bleibt.

Betrachtet man das Vorkommen der Schwefelverbindungen auf der gesamten Strecke Quelle - Bad, (Abb. 17) so zeigt sich eine Abhängigkeit der Schwefelverbindungen untereinander in ihrer Zu- und Abnahme. Eine Ausnahme von diesen Parallelerscheinungen bildet das Dithionit, das an allen Probenahmestellen in recht gleichbleibender Menge bis zu 0.4 mg l vorhanden war und lediglich im Heisswasser gegenüber dem Kaltwasser etwas höhere Werte aufwies. Der Sulfidschwefel nimmt auf der ganzen Strecke stark ab und die Summe der Zwischenverbindungen steigt an. Demnach sinkt der Gesamtschwefelgehalt längst nicht so stark wie der Sulfidgehalt. Die Zunahme der Zwischenverbindungen wird in erster Linie durch den elementaren Schwefel verursacht. Dithionat konnte in keiner Probe festgestellt werden.

3. Unterschiede und Ursachen von Veränderungen der Schwefelverbindungen in Mineralwässern, sowie Folgerungen aus den Untersuchungsergebnissen

Obwohl sich in den Wässern von Heilbad A und B eine gleichartige Tendenz zu Veränderungen und Verlusten der Schwefelverbindungen zeigte, waren bei der quantitativen Auswertung der Analysen doch erhebliche Unterschiede zwischen A und B festzustellen. In den Untersuchungsergebnissen kamen vor allem die Verschiedenheiten der örtlichen Verhältnisse zum Ausdruck. Insgesamt waren die Sulfidschwefel-Verluste bei der Quelle B weitaus grösser als bei den Quellen A I und A II. Diese Verluste fielen bei B auch deshalb stärker ins Gewicht, weil der Ausgangs-Sulfidwert schon geringer war als im Wasser von A I und A II. Darüber hinaus besass das Wasser im Quellschacht von B gegenüber den Quellen A I und A II eine grössere Menge an Zwischenverbindungen, so dass die Zusammensetzung des Quellenschwefels an einzelnen Schwefelverbindungen in den Wässern recht unterschiedlich war. Während sich nämlich im Wasser des Quellenschachtes von B bereits Polythionate und ein erhöhter Gehalt an elementarem Schwefel nachweisen liessen, war ein Auftreten von Polythionaten bzw. ein Anstieg des elementaren Schwefels in den Quellen A I und A II erst auf den Ableitungswegen festzustellen.

Abb. 11: Veränderungen in der Zusammensetzung des Schwefelwassers in Heilbad B



Besonders deutlich wurden die Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Schwefelwässer innerhalb des Badebetriebs. Der untenstehende Zahlenvergleich ist eine Zusammenfassung aller in Tabelle 6 und 7 aufgeführten Untersuchungsergebnisse. Die graphische Darstellung in Abb. 18 stellt dagegen die Verhältnisse an den untersuchten Quellen im Juli 1959 dar. In den anderen Monaten waren, wie aus den Tabellen und der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, ähnliche Verhältnisse an den Quellen anzutreffen. In den Quellfassungen betrug der Anteil des Sulfidschwefels am Gesamtschwefel (ohne Sulfat-S) 86-89% (A) und 72-77% (B). In beiden Heilbädern sank der Sulfidschwefel dann auf dem Ableitungsweg Quelle - Wanneneinlauf ab. Während aber bei A der Sulfidgehalt im eingelaufenen Bad immer noch 64-74% des in der Quellfassung vorhandenen Gesamtschwefels ausmachte, betrug er bei B nur mehr 21-25%. Im abgebadeten Wasser waren bei A 54-63% und bei B nur 8-20% des ursprünglichen Gesamtschwefels als Sulfidschwefel nachweisbar.

Die Zwischenverbindungen, die bei A auf der gesamten Ableitungsstrecke zum Anwendungsort mit 12-17% des Gesamtschwefels gleich blieben, stiegen erst während der therapeutischen Anwendung auf 19-27% an. Demgegenüber nahmen die Zwischenverbindungen bei B rasch zu; von 23-28% des Quellenschwefels in der Schachtfassung erhöhte sich ihre Menge auf der Ableitungsstrecke auf 40-60% am Anwendungsort und betrug im abgebadeten Wasser schliesslich 48-58%. In ihrer Menge hatten sie den Sulfidgehalt weit überschritten. Im Verhältnis zum absinkenden Sulfidgehalt war in allen Quellen der jeweilige Anteil der Zwischenverbindungen bis zum Anwendungsort angestiegen. Die Zunahme der Zwischenverbindungen ergab sich auch aus der Gegenüberstellung von Sulfidverlust und dem meist geringeren Gesamtschwefel-Verlust. So betrug der Sulfidschwefelverlust bei A auf der Strecke Quelle - Anwendungsort 13-22% des Quellenschwefels und der Verlust durch Sulfatzunahme einschliesslich Entweichen von Schwefelwasserstoff 12-18%. Bei B erreichte der Sulfidverlust 51-54% des ursprünglich an der Quelle vorhandenen Gesamtschwefels, der Verlust durch Oxydation zu Sulfat einschliesslich Entweichen von Schwefelwasserstoff nur 20-34%. Auch während der Badedauer von 20 Minuten lag im Heilbad A die Gesamtschwefel-Abnahme unter dem Sulfidverlust.

Die Unterschiede zwischen den untersuchten Quellen bestanden also sowohl im Ausmass der Oxydation, als auch im Beginn von Oxydationserscheinungen im Verlauf der Quell-Leitung. Die Ursachen für Veränderungen bzw. Verluste an Schwefelverbindungen von Quellwässern überhaupt, sowie für quantitative und zeitliche Unterschiede dieser Änderungen an recht gleichartigen Quelltypen, aber in verschiedenen Bädern, sind in erster Linie auf die Verschiedenheiten der technischen Anlagen zurückzuführen. Aus der Betrachtung der Ursachen ergeben

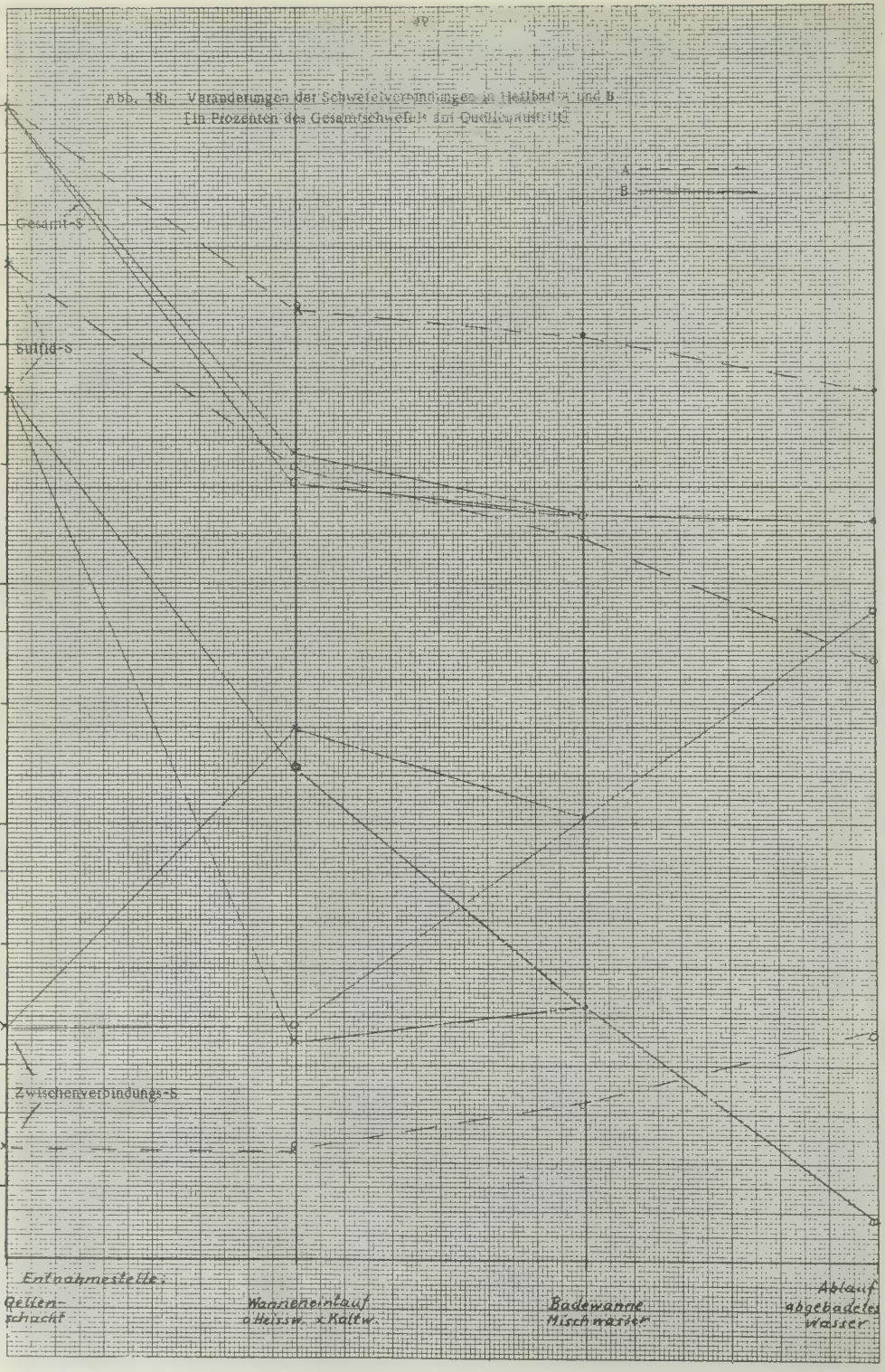


Abb. 18: Veränderungen der Schwefelverbindungen in Heilbad A und B in Prozenten des Gesamtschwefels im Quellschacht

sich aber auch gleichzeitig die Folgerungen für die Möglichkeit der Erhaltung des Quellenschwefels in seiner Zusammensetzung am Quellenaustritt.

Im Gegensatz zu den Quellen A I und A II waren schon in der Quellfassung von B Fremdwasserzutritte und Oxydationswirkungen festzustellen. Hierzu kam die der Quellfassung nachgeschaltete Speicherung des Wassers in einem Tiefbehälter, mit unterschiedlicher Zeitdauer und ungehindertem Luftzutritt. Da der Einlauf des Wassers in den Behälter von oben erfolgte, fand schon vor der Speicherung eine gewisse Entgasung und eine zusätzliche Vermischung mit Luft statt. Sulfidverluste bzw. Oxydation zu elementarem Schwefel waren die Folge. Diese Oxydation setzt sich bei der weiteren Ableitung des Wassers in den Badebetrieb in hohem Masse fort. Sie ist in diesem Umfang nur dann zu beobachten, wenn schon vorher eine merkliche Oxydation von Sulfid zu Zwischenverbindungen stattgefunden hat. Bei Ausschaltung der Speicherung, und direkter Zuleitung des Quellwassers zum Wanneneinlauf konnte auf dem Leitungsweg nur ein verhältnismässig geringer Sulfidverlust festgestellt werden.

Obwohl Verluste nicht ganz zu vermeiden sind, haben die Untersuchungen doch gezeigt, dass die Schwefelwässer nicht so empfindlich sind, wie gemeinhin angenommen werden könnte. Durch zweckentsprechende technische Massnahmen, die bereits am Quellaustritt mit der Anlage einer einwandfreien, allseits abgedichteten Quellfassung einsetzen müssen, lassen sich die Sulfidverluste auf ein Minimum reduzieren. Die wichtigste Forderung ist eine weitgehende Ausschaltung der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Schwefelwässer. Zwar können auch bei Sauerstoff-Ausschluss Reaktionen der Schwefelverbindungen miteinander stattfinden, doch ist die Oxydation zu Sulfat verhindert. Ein ungehinderter Zutritt von Luftsauerstoff ist auf dem gesamten Ableitungswege des Schwefelwassers im Heilbad zu vermeiden - vor allem auch am Quellaustritt -, da ein bereits "anoxydiertes" Schwefelwasser ganz besonders oxydationsempfindlich ist. Obwohl nach den Untersuchungsergebnissen Sulfid nicht unmittelbar zu Sulfat oxydiert wird, sondern stufenweise in mehr oder weniger aktive Zwischenverbindungen übergeht, führt die erhöhte Menge dieser Verbindungen zu einer grösseren Oxydationsbereitschaft des Sulfidschwefels. Man kann annehmen, dass der Sulfidschwefel schneller mit den Ionen der Zwischenverbindungen reagiert als mit molekularem Sauerstoff. Die Zwischenverbindungen wirken also oxydationsfördernd ohne Katalysatoren zu sein, da sie bei der Oxydation des Sulfids mitverändert und nicht mehr rückgebildet werden (vgl. auch Abb. 1 und Tab. 7). Ausnahmen von dieser Beobachtung bildet das Wasser in den Erhitzungsanlagen und das Badewasser von B. In diesen Fällen ist eine grössere Menge an Zwischenverbindungen anwesend, ohne dass eine Oxydation des Sulfidschwefels erfolgt. Durch den hohen Gehalt an elementarem Schwefel und die besonderen Bedingungen kann hier aber eine Rückbildung von Sulfid aus elementarem

Schwefel stattfinden, teils durch Hydrolyse (51), teils durch Reduktionen auf der Haut des Badenden (50b).

Neben der erwähnten Vermeidung des ungehinderten Luftzutritts muss das Quellwasser auch anderweitig vor Veränderungen in der Zusammensetzung geschützt werden. Geeignete Massnahmen sind z.B. die Verwendung von langsamlaufenden Pumpen, zweckentsprechenden Erhitzungsanlagen und Installationsmaterial, das gegen das Quellwasser beständig ist. Oft können schon kleine Veränderungen in der Zusammensetzung des Wassers eine Störung des Gleichgewichts der vorhandenen Ionen und damit Verluste an Inhaltsstoffen (Oxydation, Ausfällung, Entweichen) verursachen.

Die Ermittlung der Schwefelverbindungen einer Quelle bildet die Grundlage für medizinische Untersuchungen über ihre spezifischen oder unspezifischen therapeutischen Wirkungen. Wegen der Resorptionsverhältnisse und Wirkungsmöglichkeiten wird in der Balneotherapie gerade dem Sulfidschwefel als pharmakodynamisch wichtigem Bestandteil der Schwefelquellen und seiner Erhaltung auf den Ableitungswegen des Quellwassers grösster Wert beigemessen. Die erforderlichen chemischen Untersuchungen im Heilbad lassen sich mit jodometrischen Bestimmungen des sogenannten "Titrierbaren Schwefels" nur ungenügend durchführen. Demgegenüber geht aus den vorstehenden Beispielen für die Anwendung der ausgearbeiteten Analysenmethoden hervor, dass sich durch differenzierte Untersuchungen der Schwefelwässer an verschiedenen Stellen des Badebetriebs wesentliche Erkenntnisse gewinnen liessen. So war es einerseits möglich, die verschiedenen Schwefelverbindungen im Quellwasser quantitativ zu erfassen und durch weitere Betriebsanalysen einen Überblick über ihr Vorkommen, ihre Veränderungen und Verluste bis zum Anwendungsort und bei der therapeutischen Anwendung zu gewinnen. Andererseits liess sich die Bestimmung bestimmter Schwefelformen bzw. ihr mengenmässiger Zuwachs auf den Ableitungswegen zur Feststellung und Lokalisierung von Mängeln an den technischen Anlagen verwenden. Schliesslich kann mit derartigen Untersuchungen auch die Wirksamkeit bestimmter technischer Massnahmen zur Vermeidung von Verlusten an aktiven Schwefelverbindungen überprüft werden.

Zusammenfassung

Zur Bewertung der Schwefelquellen wurde bisher der jodometrisch ermittelte Schwefelgehalt ("Titrierbarer Gesamtschwefel") herangezogen. Dieser Wert lässt aber keine Aussage zu, welche Schwefelverbindungen neben Sulfid am Quellenaustritt vorliegen. Wenn auch als wirksamer Bestandteil therapeutisch genutzter Schwefelquellen hauptsächlich Schwefelwasserstoff bzw. Sulfidschwefel angesehen wird, so ist doch anzunehmen, dass die Wirkungen der Schwefelquellen mit allen vorkommenden Schwefelverbindungen und ihren Reaktionen im Zusammenhang stehen. Zudem ändert sich in den technischen Heilbadeanlagen bei Ableitung, Speicherung und Erwärmung des Schwefelwassers laufend dessen Zusammensetzung unter der Einwirkung von Luftsauerstoff und durch Umsetzungen der jeweils vorhandenen Schwefelverbindungen. - Aus diesen Gründen erscheint es wünschenswert, Untersuchungen der Schwefelquellen nicht auf Sulfid zu beschränken sondern auch diejenigen Schwefelverbindungen einzubeziehen, die - primär vorhanden oder sekundär gebildet - in ihrer Oxydationsstufe zwischen Sulfat und Sulfid liegen.

Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden im ersten Teil der Arbeit Methoden für die quantitative Ermittlung von Schwefelverbindungen der Mineralwässer in Mikrogramm-Mengen ausgearbeitet. Diese Verfahren erstreckten sich auf die Erfassung von Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff, Thiosulfat, Sulfit, Dithionit, Dithionat, Polythionaten und elementarem Schwefel. Besonderer Wert wurde auf die Trennung dieser Verbindungen in Gemischen gelegt.

Im zweiten Teil wurden mit Hilfe dieser Methoden eingehende Untersuchungen über Vorkommen und Veränderungen der Schwefelverbindungen in Mineralwässern vorgenommen. Bereits am Quellenaustritt waren neben Sulfid auch Thiosulfat und Dithionit feststellbar. In Abhängigkeit vom technischen Zustand der Fassung konnte am Quellenaustritt auch das Vorkommen von Polythionaten und elementarem Schwefel nachgewiesen werden. Auf den Leitungswegen nahm die Menge dieser Verbindungen weiter zu. Die quantitative Erfassung der einzelnen Schwefelverbindungen an verschiedenen Stellen der Badebetriebe ergab, dass die Sulfidoxydation zu Sulfat über verschiedene Zwischenverbindungen erfolgt und zu deren Anreicherung führt. Die entstandenen Zwischenverbindungen bewirken wiederum eine erhöhte Oxydationsbereitschaft des Sulfids. Infolge der eindeutigen Abhängigkeit des Oxydationsverlaufs von der Anlage der technischen Heilbadeinrichtung liessen sich die Untersuchungsergebnisse auch zur Feststellung und Lokalisierung technischer Mängel verwenden. In gleicher Weise konnte die Wirksamkeit technischer Massnahmen zur Erhaltung des primär vorhandenen Quellenschwefels überprüft werden.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurden die Unterschiede und Ursachen der Veränderungen von Schwefelverbindungen in Mineralwässern im einzelnen dargelegt, sowie Folgerungen aus den Untersuchungsergebnissen gezogen.

Literaturverzeichnis

(1) DIRNAGL, K., H. DREXEL, u. K.-E. QUENTIN:
Z. angew. Bäder-Klimahk. 3, 634 (1956).
(2) CHERBULIEZ, E., u. A. HERZENSTEIN:
Helv. chim. Acta 17, 1582 (1934).
(3) RADMACHER, W., u. P. MOHRHAUER:
Z. analyt. Chem. 141, 419 (1954).
(4) BABKIN, M.P.: J. analyt. Chem. (russ.) 2, 118 (1957);
ref.: Chem. Zbl. 118, Erg. B. 406 (1947).
(5) BERNARD, W.: Z. angew. Chem. 38, 289 (1925).
(6) PAULI, K.: Z. analyt. Chem. 68, 286 (1926).
(7) TREADWELL, W. D.: Tabellen und Vorschriften zur quant. Analyse,
2. Aufl. S. 244. Wien: Deuticke 1947.
(8) Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. VIII/3, S. 46 u. S. 120.
(9) HAASE, L. W.: Deutsche Einheitsmethoden zur Wasser-, Abwasser- und
Schlamm-Untersuchung, S. 47. Weinheim; Chemie 1954.
(10) BETHGE, P.O.: Svensk. kem. Tidskr. 64, 177 (1952);
Analyt. chim. Acta 9, 129 (1953).
(11) POMEROY, T.: Analytic. Chem. 26, 571 (1954).
(12) WEATLAND, A.B. u. G.F. LOWDEN: Chem. and Ind. 1469 (1955).
(13) SIERP, E.: Die amerikanischen Einheitsverfahren zur Untersuchung von
Wasser und Abwasser. S. 125. München: Oldenbourg 1951.
(14) ROUBAL, J., J. ZDRAZIL, u. F. PICHA: Chem. Listy (Prag)
46, 646 (1952); ref.: Z. analyt. Chem. 140, 130 (1953).
(15) FIELD, E., u. C.S. OLDACH: Industr. Engng. Chem. (anal. edit.)
18, 665 (1946)
(16) WILLARD, H.H., u. N.H. FURMAN: Grundlagen der quant. Analyse,
S. 223. Wien: Springer 1950.
(17) ZIMMERMANN, W.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 31, 15 (1943)
diese Z. 35, 80 (1950); 40, 162 (1952).
(18) BETHGE, P.O.: Analyt. chim. Acta 10, 113 (1954).
(19) MAURICE, M.J.: Z. analyt. Chem. 157, 89 (1957).
(20) BUDD, M.S., u. H.A. BEWICK: Analyt. Chem. 24, 1536 (1952).
(21) KIRSTEN, W.J.: Mikrochim. Acta 1956, S. 836; diese Z. 1955, S. 96.
(22) TREIBER, E., H. KOREN, u. W. GIERLINGER:
Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 40, 32 (1952).
(23) LANG, W., u. E. MADER: Z. analyt. Chem. 145, 179 (1955).
(24) SONNENSCHEIN, W., u. K. SCHÄFER: Z. analyt. Chem. 140, 15 (1953).
(25) Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial
Wastes. 10. Aufl. S. 273. New York 1955.

(26) FOGO, J.K., u. M. POPOWSKY: Analytic.Chem. 24, 736 (1952).
(27) ROTH, H.: Mikrochem.verein.Mikrochim. Acta 36/37, 379 (1951).
(28) JOHNSON, C.M., u. H. NISHITA: Analytic.Chem. 24, 736 (1952).
(29) JANICKIS, J.: Z.anorg.allg.Chem. 234, 193 (1937).
(30) RISK, J.B., u. J.D.H. STRICKLAND: Analytic.Chem. 29, 434 (1957).
(31) RICHTER, J., u. L. KNY: Z.Lebensmitt.Untersuch. 106, 337 (1957).
(32) BOHNSTEDT, U., u. R. BUDENZ: Z.analyt.Chem. 159, 102 (1957).
(33) ATKIN, S.: Analytic.Chem. 22, 947 (1950).
(34) GARCIA-FERNANDEZ, E.: Bull.Soc.Chim.France, Mem. (5) 16, 430 (1949); C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. 230, 317 (1950).
(35) GOEHRING, M., u. U. FELDMANN: Z.anorg.Chem. 257, 223 u. 233 (1948).
(36) STAMM, H., u. M. GOEHRING: Z.anorg.Chem. 250, 226 (1942).
(37) JONAS, H., u. H. STÖHR: in Brauer, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. S. 289. Stuttgart: Enke 1954.
(38) HOLLEMANN, A.F., u. E. WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 28/29. Aufl. S. 213. Berlin: de Gruyter 1951.
(39) KURTENACKER, A.; Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. S. 135 u. 153. Stuttgart: Enke 1938.
(40) ASHLEY, R.H.: Z.anorg.allg.Chem. 51, 116 (1906); Amer.J.Sci. 22, 259 (1906).
(41) FISCHER, A., u. W. CLASSEN: Z.angew.Chem. 35, 198 (1922).
(42) KUBINA, H.: in Kurtenacker, A.: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. S. 164. Stuttgart: Enke 1938.
(43) FRESENIUS, L., u. O. FUCHS: Z.analyt.Chem. 82, 226 (1930).
(44) KIBA, T., u. I. KISHI: Bull.chem.Soc.Japan 28, 641 (1955); diese.Z. 30, 44 (1957); ref.: Z.analyt.Chem. 154, 152 (1957); diese.Z. 159, 142 (1957).
(45) VOLKOV, I.I., u. E.A. OSTROUMOV: J.analyt.Chem. (russ.) 13, 686 (1958); ref.: Z.analyt.Chem. 169, 151 (1959).
(46) RANKE-MADSEN, E.: Acta chem.scand. (Kopenh.) 3, 773 (1949).
(47) MEYER, H.: Synthese der Kohlenstoffverbindungen. Zweiter Teil Heterocyclen. S. 1564. Wien: Springer 1940.
(48) FRESENIUS, R.: in Handbuch der Lebensmittelchemie $VIII_3$ S. 14.
(49) SCHULEK, E. u. P. ROZSA: Hidrol.Közlöny 27, 5 (1947)
(50) VOGT, H.: Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde S. 503(a) u. S. 510 (b). Berlin: Springer 1940.
(51) SCHULEK, E., E. KORÖS, L. MAROS, u. I. FEHER: Chemia Analityczna 3, 223 (1958).
(52) SCHMIDT, M., u. H. HEINRICH: Angew.Chem. 70, 572 (1958).
(53) QUENTIN, K.-E.: Heilb. u. Kurort 9, 61 (1957).

Anhang: Arbeitsvorschriften

1. Jodometrische Sulfidbestimmung

Geräte: 300ml-Erlenmeyerkolben, mit Marken bei 100 und 200 ml
Messzylinder 200 ml
Bürette 10 ml
Pipetten

Reagenzien: 2proz. Zinkacetatlösung, die zur Vermeidung eines Carbonatniederschlages 1 ml 20proz. Essigsäure im Liter enthält.
0.01n-Kaliumjodatlösung, phosphorsauer: 100 ml einer 0.1n-Kaliumjodatlösung werden mit 60 ml Phosphorsäure (d 1.70) auf 1 Liter mit dest. Wasser aufgefüllt.
0.01n-Thiosulfatlösung
Kaliumjodid pro anal.
Stärkelösung

Ausführung A: Eine abgemessene Menge Quellwasser, die mindestens 0.16 mg Sulfidschwefel enthalten soll, wird in den Erlenmeyerkolben gegeben, in dem sich 10 ml der Zinkacetatlösung [1] befinden. Der Probe wird etwas Kaliumjodid zugesetzt. Je nach Schwefelmenge lässt man 10 oder 20 ml Jodat-Lösung unter Umschwenken einlaufen und titriert nach Zusatz von Stärkelösung in üblicher Weise mit Thiosulfatlösung.

Ausführung B: Nach Einfüllen von 10 ml Zinkacetatlösung lässt man eine ungemessene Quellwassermenge zufliessen und gibt Kaliumjodid zu. Unter Umschwenken werden 20 ml Jodatlösung zugegeben und anschliessend 5 ml Stärkelösung. Nach Titration mit Thiosulfat wird aus einem Messzylinder Wasser bis zur Marke bei 100 oder 200 ml aufgefüllt. Aus dem Volumen des Auffüllwassers und der verwendeten Reagenzien lässt sich das Volumen der angewandten Wasserprobe errechnen.

Berechnung:
$$\frac{\text{ml 0.01n-Jodat} - (\text{ml 0.01n-Thiosulfat} \times F) \times 160}{\text{ml angewandte Wassermenge}} = \text{mg S/l}$$

---

[1] 10 ml Zinkacetatlösung reichen zur Bindung von 28 mg S^{--} aus.

2. Colorimetrische Sulfidbestimmung

Geräte: Photometer, z.B. Zeiss Elko II, Filter J 67 (670 mμ),
1 cm- und 5 cm-Küvetten
100ml-Messkolben
Pipetten

Reagenzien: Sulfidstandardlösung: 250 ml einer 2proz. Zinkacetatlösung werden mit einer frisch bereiteten Lösung von 150 mg Gelatine in 500 ml Wasser versetzt. Aus einer Natriumsulfidlösung, die ca. 5mg Sulfidschwefel enthält, wird in einer Destillationsapparatur mit Borsäure Schwefelwasserstoff freigesetzt und in eine Vorlage mit der Zinkacetatlösung destilliert. In dieser Lösung wird nach Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter jodometrisch der Sulfidgehalt bestimmt.

0.2proz. Aminlösung: 2 g Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat werden in einem Liter-Messkolben mit 200 ml Wasser aufgeschlämmt. Man setzt vorsichtig 200 ml Schwefelsäure (d 1.83) zu und füllt nach Abkühlen mit Wasser zur Marke auf.

10proz. Eisen(III)-Ammoniumsulfatlösung: 50 g Eisen(III)-Ammoniumsulfat $NH_4Fe(SO_4)_2 + 12\ H_2O$ werden in einem 500ml-Messkolben mit 10 ml Schwefelsäure (d 1.83) übergossen und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Ausführung: Ein 100ml-Messkolben, der das an Zink gebundene Sulfid enthält, wird auf ca. 80 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. Unmittelbar nach Zugabe von 10 ml Aminlösung und Umschwenken wird rasch 0.5 ml Eisen(III)-Lösung zugesetzt. Man schüttelt kräftig um und lässt 10 Minuten stehen. Nach Auffüllen zur Marke erfolgt die Messung bei 670 mμ in 1 cm-Küvetten gegen Wasser[1]. Bei einem Sulfidgehalt unter 10 μg in der Probe sind zur Messung 5 cm-Küvetten zu verwenden. Der Schwefelgehalt wird einer Eichkurve entnommen.

Berechnung: Da die Methylenblaukurve bis ca. 70 μg S geradlinid verläuft, kann auch eine Berechnung erfolgen:

$$\frac{E \cdot F}{d \cdot v} = \text{mg S/l}$$

---

[1] Ein Blindwert ist nicht erforderlich. Wenn ein Methylenblaubelag an den Küvettenwänden die Extinktion beeinflusst, muss dieser mit Alkohol entfernt werden.

E = gemessene Extinktion
d = Schichtdicke in cm
v = Volumen der Probe in ml
F = Faktor (errechnet sich aus $F = \frac{y \cdot d}{E}$ und beträgt z.B. bei
Messungen im Elko II, Filter J 67 85.71
oder im Beckmann DU, 670 mμ 80.77)
y = bekannte Menge Sulfidschwefel in μg

Bei Fehlen einer Eichkurve oder bei erniedrigter Extinktion, verursacht durch den Mineralstoffgehalt der Probe, wird zunächst die Extinktion nach obiger Methode ermittelt. Dann wird in gleicher Weise die Extinktion (E_I) in einer zweiten Probe nach Zusatz einer bekannten Sulfidmenge (y) ermittelt. Der Sulfidgehalt errechnet sich aus der Gleichung:

$$\frac{E \cdot y}{(E_I - E) \cdot v} = \text{mg S/l}$$

3. Destillation von Schwefelwasserstoff und anschliessende colorimetrische Bestimmung

Apparatur: 1. Gaswaschflasche; 2. 250ml-Stehkolben; 3. Schliffaufsatz mit Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr; 4. Überleitungsrohr; 5. absteigender Kühler; 6. Einleitungsrohr; 7. 100ml-Messkolben.

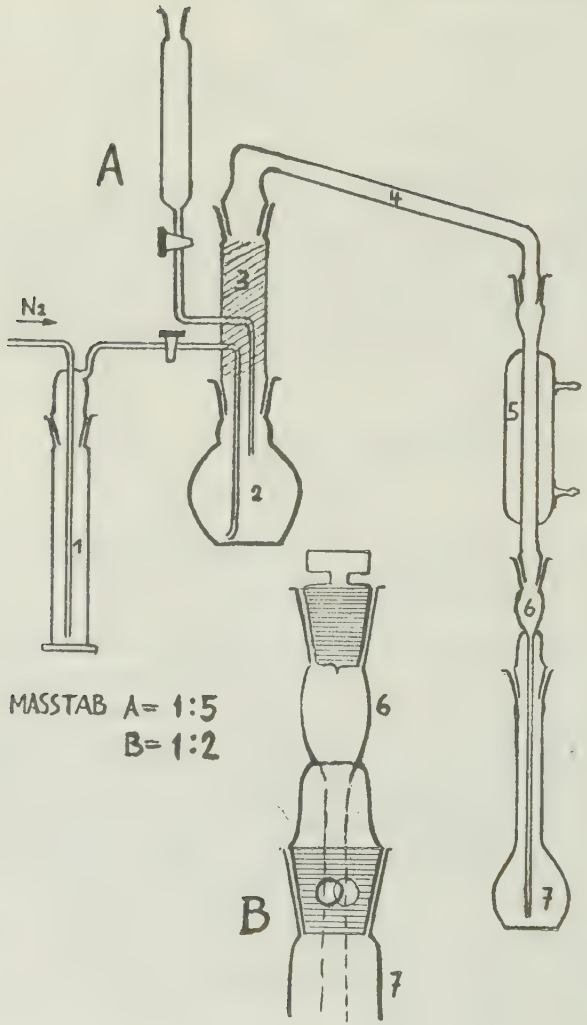
Der Schliffaufsatz ist mit Asbestschnur isoliert, um die Abkühlung und damit Rückfluss zu verhindern. Die beiden Schliffe an der Verbindung Einleitungsrohr-Messkolben sind seitlich durchbohrt (Abb. B); dieser Vorlagenteil kann vom Kühler abgenommen und mit einem Glasstopfen verschlossen werden.

Reagenzien: Stickstoffreinigungslösung: 2proz. Kaliumpermanganatlösung, die in 100 ml 5 g Quecksilber(II)-chlorid enthält.

2proz. Zinkacetatlösung

Phosphorsäure (d 1.70)

Reagenzien zur Methylenblaureaktion
(vgl. Seite II)



Ausführung: Zur Sulfiddestillation wird der Vorlage-Messkolben mit 10 ml Zinkacetatlösung beschickt. Das Einleitungsrohr soll in die Lösung eintauchen. Die Bohrungen am Einleitungsrohr und Messkolben werden zur Deckung gebracht. Die an Zink fixierte Sulfidprobe (bis 160 ml) wird im Destillierkolben unter mässigem Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt. Dann wird durch den Tropftrichter 5ml Phosphorsäure zugegeben. Der freigesetzte Schwefelwasserstoff gelangt in die

Vorlage und wird dort wieder an Zink gebunden. Die Destillation ist beendet, wenn das Volumen der Vorlage 50-60 ml beträgt (nach ca. 10-15 Minuten). Der Messkolben mit dem Einleitungsrohr wird dann von der Apparatur abgenommen und durch das Einleitungsrohr werden 10 ml Aminlösung gegeben. Nach Umschwenken erfolgt die Zugabe von 0.5 ml Eisen(III)-Lösung und Nachspülen mit Wasser. Die Bohrungen der Schliffe werden durch Drehen im Kolbenhals verschlossen und der Stopfen aufgesetzt. Nach kräftigem Schütteln wird das Einleitungsrohr abgespült, der Kolben zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt und nach 10 Minuten Wartezeit die Blaufärbung gemessen.

4. Colorimetrische Bestimmung von Thiosulfat durch Ausbleichen von Methylenblau

Geräte: Photometer, z.B. Zeiss Elko II, Filter J 67
5 cm-Küvetten
100ml-Messkolben

Reagenzien: Methylenblaulösung: 120 mg Methylenblauhydrochlorid werden in 1 Liter Wasser gelöst und 1 : 10 verdünnt. Diese Lösung wird 1 : 1 mit Salzsäure (d 1.186) versetzt.

Ausführung: 25 ml der salzsauren Methylenblaulösung werden mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Weitere 25 ml der salzsauren Methylenblaulösung werden mit der Untersuchungslösung auf 100 aufgefüllt. Nach fünfstündigem Stehen wird die Extinktionsdifferenz der beiden Lösungen in 5 cm-Küvetten bei 670 mμ gemessen und der Thiosulfatgehalt aus einer Eichkurve abgelesen.

Berechnung: $\frac{(E_1 - E_2) \cdot F}{v \cdot d} = \text{mg S/l}$

E_1 = Extinktion des Blindwertes
E_2 = Extinktion der Probe
d = Schichtdicke in cm
v = Volumen der Probelösung in ml
F = Faktor - errechnet sich aus $F = \frac{y \cdot d}{E_1 - E_2}$ und beträgt z.B. bei Messungen im Elko II, Filter J 67 = 2000
y = bekannte Menge Thiosulfatschwefel in μg

Bei Einhaltung der Arbeits-Vorschrift und Messung im Zeiss Elko II, 5 cm-Küvetten, Filter J 67 erfolgt die Berechnung nach: $(E_1 - E_2) \cdot 5.3 = \text{mg/l}$ Thiosulfat-S.

5. Colorimetrische Thiosulfatbestimmung durch Reduktion zu Sulfid und anschliessender Methylenblaureaktion

Geräte: Destillationsapparatur (siehe Seite IV)
Photometer, z.B. Zeiss Elko II, Filter J 67

Reagenzien: Zinn(II)-chlorid $SnCl_2 + 2\ H_2O$
2n-Alkalilauge
Phosphorsäure (d 1.70)
2proz. Zinkacetatlösung
Reagenzien zur Methylenblaureaktion (siehe Seite II)

Ausführung: Die Probe wird im 250ml-Stehkolben der Destillationsapparatur mit 20 ml Alkalilauge und einer Spatelspitze Zinn(II)-chlorid versetzt. Bei mässigem Stickstoffstrom wird zum Sieden erhitzt. Nach ca. 5 Minuten werden 20 ml Phosphorsäure zugesetzt. Der freigesetzte Schwefelwasserstoff wird in der Vorlage von 5 ml Zinkacetatlösung gebunden. Anschliessend erfolgt in beschriebener Weise die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs als Methylenblau (Seite II). Der ermittelte Sulfidschwefelwert wird verdoppelt und ergibt den Gehalt an Thiosulfatschwefel.

6. Chronometrische Thiosulfatbestimmung

Geräte: Photometer, z.B. Zeiss Elko II, Filter J 67; Stopuhr
5 cm-Küvetten, 100ml-Messkolben
Pipetten

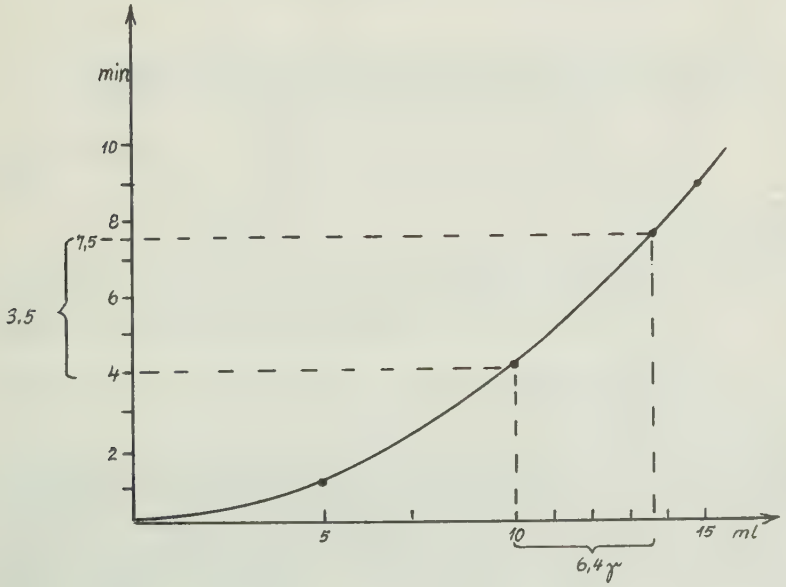
Reagenzien: 1proz. Eisen(III)-Ammoniumsulfatlösung: 10 ml der 10proz. Eisen(III)-Ammoniumsulfatlösung für die colorimetrische Sulfidbestimmung (siehe Seite II) werden auf 100 ml aufgefüllt.

0.2proz. Aminlösung mit 200 ml oder (für empfindlichere Messungen) mit 400 ml Schwefelsäure (d 1.83) im Liter, hergestellt analog der Aminlösung für die colorimetrische Sulfidbestimmung (siehe Seite II).

Sulfidstandardlösung (siehe Seite II)

0.0001n Thiosulfatlösung: 1 ml 0.01 n Thiosulfatlösung werden auf 100 ml aufgefüllt. Einige Tage haltbar.

Ausführung: Die Probelösung (falls sulfidfrei, Zugabe von 50 µg Sulfid) wird, nach Auffüllen mit dest. Wasser auf 80 ml, mit 10 ml Amin- und 0.3 ml Eisenlösung versetzt und kurz umgeschüttelt. Bei Beginn des Schüttelns setzt man eine Stoppuhr in Gang. Ein Teil der Mischung wird in eine Küvette gebracht und in den Photometer gestellt. Der Blindwert (Wasser) wird bei 670 mµ auf die Extinktion 0.05 eingestellt und die Probe in den Strahlengang gebracht. Nach entsprechender Wartezeit verursacht die beginnende Blaufärbung einen Galvanometerausschlag. Bei Durchgang des Zeigers durch den Nullpunkt wird abgestoppt. Aus der Eichkurve kann die Thiosulfatmenge gemäss der gestoppten Zeitspanne (Schütteln-Zeigerdurchgang durch 0) ermittelt werden.
Bei Störungen der Zeitreaktion wird eine Eichkurve derart aufgestellt, dass wechselnde Mengen der Probelösung der Zeitraktion unterworfen werden. Die Verzögerungen werden gegen die Probemengen graphisch aufgetragen. Dann wird einer Probemenge eine bekannte Thiosulfatmenge zugesetzt und wiederum die Zeitreaktion durchgeführt. Die zeitliche Differenz zwischen der Verzögerung durch die Probelösung und derjenigen nach Thiosulfatzusatz ergibt die Verzögerung für die zugesetzte Thiosulfatmenge. Nunmehr kann die graphische Darstellung durch eine Konzentrationsskala ergänzt und der Thiosulfatgehalt abgelesen werden.



Beispiel: 5, 10 und 15 ml der zu untersuchenden Lösung werden der Zeitreaktion unterworfen und die ermittelten Verzögerungen von 1, 4 und 9 Minuten gegen die ml graphisch aufgetragen. Anschliessend werden 10 ml Probelösung mit 1 ml 0.0001n-Thiosulfatlösung (= 6.4 µgS) versetzt und wieder die Verzögerung bestimmt (7.5 min). Die Zeitdifferenz und damit die durch die zugesetzten 6.4 µg verursachte Verzögerung beträgt 3.5 min. Diese 3.5 min auf der Zeitachse entsprechen 3.5 ml auf der Konzentrationsachse. In 3.5 ml Probelösung sind also 6.4 µg Thiosulfatschwefel und in 1 Liter 1.8 mg.

Wählt man die Zeit- und Konzentrationsdifferenz sehr klein, so kann auch eine Berechnung aus nur drei Bestimmungen erfolgen:

Eine Probelösung mit dem Volumen v_1 ml und eine Probelösung mit dem nur wenig grösseren Volumen v_2 ml werden beide der Zeitreaktion unterworfen und daraus die Verzögerungen t_1 und t_2 erhalten. Nach Zusatz einer geringen Menge Thiosulfat y µg zu einer Probe mit dem Volumen v_1 wird wieder die Zeitraktion durchgeführt und eine Verzögerung t_y erhalten. Der Gehalt an Thiosulfatschwefel errechnet sich dann aus:

$$\frac{(t_2 - t_1) \cdot y}{(t_y - t_1) \cdot (v_2 - v_1)} = \text{mg/l Thiosulfatschwefel}$$

7. Sulfit- und Dithionitbestimmung mit Fuchsin-Formaldehyd

Geräte: Photometer, z.B. Zeiss Elko II, Filter S 57, 1 cm-Küvetten
100ml-Messkolben
Pipetten

Reagenzien: Säureentfärbte Fuchsinlösung: 400 mg Fuchsin oder Fuchsinbase werden in einem Liter-Messkolben mit dest. Wasser und 125 ml Schwefelsäure (d 1.83) versetzt und auf 1 Liter mit dest. Wasser aufgefüllt.
Formaldehyd 32%

Ausführung: Ein 100ml-Messkolben mit der Untersuchungslösung - evtl. mit Zink fixiert - wird auf ca. 80 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. Nach Zugabe von 10 ml Fuchsinlösung wird der Kolben kräftig geschüttelt. Nach einer Wartezeit von mindestens 10 Minuten (höchstens 48 Stunden) erfolgt die Zugabe von 1 ml Formaldehyd. Nach kurzem Umschwenken wird der Kolben zur Marke aufgefüllt und genau 10 Minuten nach der Formaldehydzugabe wird die Extinktion bei

570 mμ in 1 cm-Küvetten gemessen. Bei einem Schwefelgehalt unter 5 μg in der Probe sind zur Messung 5 cm-Küvetten zu verwenden. Nach Abzug des Blindwertes kann der in Mineralwässern vorwiegend vorhandene Dithionitschwefelgehalt (vgl. Seite 31) einer Eichkurve entnommen werden. Bei Sulfitbestimmungen muss die Hälfte dieses Betrages berechnet werden.

Berechnung: Da die Eichkurve bis ca. 160 μg S geradlinig verläuft, kann auch eine Berechnung erfolgen:

$$\frac{E \cdot F}{d \cdot v} = \text{mg/l Dithionitschwefel}$$

oder:

$$\frac{E \cdot F \cdot}{d \cdot v \cdot 2} = \text{mg/l Sulfitschwefel}$$

E = gemessene Extinktion
d = Schichtdicke
v = Volumen der Probe in ml
F = Faktor (errechnet sich aus $F = \frac{y \cdot d}{E}$ und beträgt z.B. bei Messungen im Elko II, Filter S 57 = 145.76
y = bekannte Menge Dithionitschwefel in μg.

8. a) Colorimetrische Bestimmung des elementaren Schwefels durch Ermittlung der UV-Absorption

Geräte: 300 ml-Scheidetrichter, graduiert
25 ml-Messkolben
Spektralphotometer, z.B. Beckmann DU oder Zeiss OPTON
1 cm-Quarzküvetten

Reagenzien: Trichloräthylen, reinst

Ausführung: 250 ml der Probelösung werden im Scheidetrichter mit 25 ml Trichloräthylen bis zur Emulsionsbildung geschüttelt. Nach einigen Minuten Wartezeit setzt sich das Trichloräthylen langsam wieder ab. Das Abscheiden des Trichloräthylens kann durch Zugabe von einigen ml Wasser und vorsichtiges Umschwenken beschleunigt werden. Die organische Lösung wird zur Aufbewahrung in ein 25-ml-Kölbchen abgelassen und mit dest. Wasser überschichtet. Zur Schwefelbestimmung pipettiert man die organische Lösung in die 1 cm-Quarzküvette und misst die Extinktion gegen das reine Lösungsmittel bei 276 mμ. Der Schwefelgehalt (μg S/ml Lösungsmittel) kann aus einer Eichkurve abgelesen werden.

Berechnung: Da die Eichkurve dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht, ist auch eine Berechnung der Schwefelkonzentration möglich:

$$\frac{E \cdot F \cdot v_1}{d \cdot v_o} = \text{mg S/l}$$

E = gemessene Extinktion
d = Schichtdicke in cm
v_o = Volumen der Probelösung in ml
v_1 = Volumen des Lösungsmittels in ml
F = Faktor errechnet sich aus $F = \frac{d \cdot y}{E \cdot v_1}$; z.B. bei Messung im DU oder OPTON bei 176 mμ F = 40.0
y = bekannte Menge Schwefel in μg

8. b) Colorimetrische Bestimmung des elementaren Schwefels durch Reduktion zu Sulfid und Bestimmung als Methylenblau

Geräte:

300ml-Scheidetrichter, graduiert.
25ml-Messkolben
Destillationsapparatur (siehe Seite III)
Hahn mit ausgezogener Spitze und Schliff zum Aufsetzen auf den 100ml-Messkolben der Apparatur (siehe nebenstehende Skizze)
Photometer z.B. Zeiss Elko II, Filter J 67, 1 cm-Küvetten.

Reagenzien:
Trichloräthylen, reinst
Zinn(II)-chlorid, pro anal.
2n-Natronlauge
2proz. Zinkacetatlösung
Phosphorsäure (d 1.70)
Reagenzien zur Methylenblaubestimmung (siehe Seite II)

Ausführung: Ausschütteln und Aufbewahren des elementaren Schwefels wie bei a). Zur Reduktion werden im Reaktionskolben der Apparatur zu ca. 100 ml dest. Wasser soviel ml der Trichloräthylenlösung gegeben, dass die Schwefelmenge 10-50 μg beträgt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Zinn(II)-chlorid und 5 ml Natronlauge wird bei mässigem Stickstoffstrom solange gekocht, bis sich alles Trichloräthylen in der Vorlage befindet und Wasser überdestilliert. Dann wird Phosphorsäure zugesetzt (20 ml) und der freigesetzte Schwefelwasserstoff in die Vorlage mit Zinkacetatlösung destilliert, bis das Volumen des Destillates ca.

80 ml beträgt. Nach Durchführung der Methylenblaureaktion im Destillat (siehe Seite V) wird das Einleitungsrohr abgespült und der Hahn auf den 100ml-Kolben gesetzt. Das Trichloräthylen wird abgetrennt, die Methylenblaulösung mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt und bei 670 mμ die Extinktion gemessen. Der Schwefelgehalt der Probe kann aus einer Eichkurve abgelesen werden.

Berechnung: Der Schwefelgehalt kann auch mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{E \cdot F \cdot v_1}{d \cdot v_o \cdot v_2} = \text{mg S/l}$$

F = Faktor
E = gemessene Extinktion
d = Schichtdicke in cm
v_o = Volumen der Probelösung in ml
v_1 = Volumen des Lösungsmittels in ml
v_2 = Volumen des zur Reduktion verwendeten Lösungsmittels in ml

9. Colorimetrische Bestimmung von Polythionaten

Geräte: Destillationsapparatur (siehe Seite III)
Photometer z.B. Zeiss Elko II, Filter J 67 und S 57

Reagenzien: Reagenzien zur Thiosulfatreduktion (siehe Seite VI)
Reagenzien zur Methylenblaureaktion (siehe Seite II)
Reagenzien zur Sulfitbestimmung (siehe Seite VIII)
n/10 Natronlauge

Ausführung I (Reduktion mit Zinn(II)-chlorid): Die Reduktion des Polythionats und die Bestimmung des entstandenen Sulfids erfolgt in der gleichen Weise wie die des Thiosulfats (siehe Seite VI). Anschliessend wird mit einer zweiten Probe dieselbe Reduktion durchgeführt und das entstehende Schwefeldioxyd in einer Vorlage mit 5 ml Zinkacetat und 1 ml n/10 Natronlauge aufgefangen und mit Fuchsin-Formaldehyd bestimmt (siehe Seite VIII).

Ausführung II (Reduktion mit Stannit): Die Probe wird im Reaktionskolben der Apparatur mit einer Spatelspitze Zinn(II)-chlorid und 20 ml 2n-Natronlauge versetzt und unter mässigem Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt. Nach ca. 5 Minuten werden 20 ml Phosporsäure zugesetzt und destilliert, bis das Volumen in der Vorlage ca. 80 ml beträgt. Die Bestimmung des entstandenen Sulfids und, in einer gesonderten Probe, die des entstandenen Sulfits erfolgt wie bei I.

Berechnung: Der Sulfitwert aus der Reduktion mit Stannit ergibt zusammen mit dem Sulfidwert den Gesamtpolythionatschwefel (c). Durch Ermittlung des Verhältnisses Sulfid-Schwefel (a) zu Sulfit-Schwefel (b) aus der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, oder des Verhältnisses reduzierter Schwefel (a+b) zum Gesamtschwefel (c)[1] lassen sich ausserdem Angaben über die ungefähre qualitative und quantitative Zusammensetzung eines Gemisches machen.

Bei Anwesenheit eines Polythionates gilt:

Polythionat	a : b	(a+b) : c
Hexathionat	4 : 1	5 : 6
Pentathionat	3 : 1	4 : 5
Tetrathionat	2 : 1	3 : 4
Trithionat	1 : 1	2 : 3

Normalerweise wird nur mit einem Gemisch von Pentathionat und Tetrathionat zu rechnen sein. Liegt das Verhältnis a : b aber über 3 (oder a+b : c = über 0.8), so ist Hexathionat, liegt das Verhältnis a : b unter 2 (oder a+b : c = unter 0.75), so ist Trithionat anwesend. Bei Gemischen von zwei Polythionaten können, wenn für a, b und c die gefundenen Mengen in Mikrogramm eingesetzt werden, die Anteile in Mikrogramm nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

	Bei gleichzeitiger Anwesenheit von			
	Trithionat	Tetrathionat	Pentathionat	Hexathionat
µg Trithionat =	c	(2b - a) · 3	(3b - a) · $^3/_2$	(4b - a)
µg Tetrathionat =	(a - b) · 4	c	(3b - a) · 4	(4b - a) · 2
µg Pentathionat =	(a - b) · $^5/_2$	(a - 2b) · 5	c	(4b - a) · 5
µg Hexathionat =	(a - b) · 2	(a - 2b) · 3	(a - 3b) · 6	c

10. Colorimetrische Bestimmung von Dithionat

Geräte: Destillationsapparatur (siehe Seite III)
Photometer z.B. Zeiss Elko II, Filter S 57, 1 cm- und 5 cm-Küvetten.

---

[1] der Gesamtpolythionatschwefel kann auch nach a+2b aus der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid berechnet werden.

Reagenzien: 0.1n Natronlauge
Phosphorsäure (d 1.70)
Reagenzien zur Sulfitbestimmung (siehe Seite VIII)
2proz. Zinkacetatlösung

Ausführung: Die Probe wird im Reaktionskolben der Apparatur unter mässigem Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt. Sobald Wasser überdestilliert, werden 20 ml Phosphorsäure zugegeben und 20 Minuten langsam destilliert. Das entstehende Schwefeldioxyd wird in einer Vorlage von 5 ml Zinkacetatlösung und 1 ml n/10 Natronlauge aufgefangen. Nach der Destillation erfolgt die Bestimmung des Sulfits mit Fuchsin-Formaldehyd (siehe Seite VIII). Der ermittelte Sulfitwert ergibt verdoppelt den in der Probe anwesenden Dithionatschwefel.

11. Abtrennung von Sulfit aus einem Gemisch verschiedener Schwefelverbindungen

Geräte: Destillationsapparatur (siehe Seite III)
Pipetten

Reagenzien: 2proz. Zinkacetatlösung
2proz. Cadmiumacetatlösung
n/10 Natronlauge
n/1 Citronensäure

Ausführung: Im Reaktionskolben der Apparatur wird die mit 5 ml Zinkacetatlösung fixierte Probe mit 10 ml Cadmiumacetatlösung versetzt und bei mässigem Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt. Sobald Wasser überdestilliert, werden 5 ml Citronensäure zugegeben. Das freigesetzte Schwefeldioxyd wird in eine Vorlage mit 5 ml Zinkacetatlösung und 1 ml Natronlauge destilliert (Destillationsdauer 5 Minuten) und anschliessend mit Fuchsin-Formaldehyd bestimmt (siehe Seite VIII).

Abtrennung des Sulfids von Thiosulfat und Polythionat

Geräte: Destillationsapparatur (siehe Seite III)
Pipetten

Reagenzien: n/10 Komplexonlösung
2proz. Zinkacetatlösung

Ausführung: Die mit 5 ml Zinkacetatlösung fixierte Probe wird im Reaktionskolben der Apparatur bei mässigem Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt und mit 20ml Komplexonlösung versetzt. Der freigesetzte Schwefelwasserstoff wird in eine Vorlage mit 5 ml Zinkacetatlösung destilliert (Destillationsdauer 10 Minuten). Die Sulfidbestimmung erfolgt colorimetrisch nach der Methylenblaumethode (siehe Seite II). Muss die Bestimmung wegen grösseren Mengen jodometrisch erfolgen (siehe Seite I), so ist zu berücksichtigen, dass auch das in der Probe anwesende Sulfit in die Vorlage destilliert und mittitriert wird.

12. Bestimmung von Polythionaten in Gemischen von Schwefelverbindungen

Geräte: Destillationsapparatur (siehe Seite III)
Photometer, z.B. Zeiss Elko II, Filter J 67 und S 57
1 cm-Küvetten

Reagenzien: n/10 Komplexonlösung (Natrium-Äthylendiamintetraessigsäure)
Reagenzien zur Methylenblaureaktion (siehe Seite II)
Reagenzien zur Fuchsin-Formaldehyd-Reaktion (siehe Seite VIII)

Ausführung: Von zwei mit Zinkacetat fixierten Proben wird im Reaktionskolben der Apparatur nach Komplexonzusatz Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd abdestilliert (siehe oben). Nach einer Destillationsdauer von 10 Minuten wird die Vorlage gewechselt und im Rückstand der einen Probe die Reduktion mit Zinn(II)-chlorid durchgeführt (siehe SeiteVI). Im Destillat wird das entstandene Sulfid als Methylenblau bestimmt.

Der Rückstand der zweiten Probe wird mit Stannit reduziert (siehe Seite XI), im Destillat wird das entstandene Sulfit mit Fuchsin-Formaldehyd bestimmt.

In einer dritten Probe wird der Thiosulfatschwefel mit der Zeitreaktion bestimmt (siehe Seite VI) und der Gehalt an Thiosulfat in der Probe errechnet. Vom bestimmten Sulfidwert wird die Hälfte, vom bestimmten Sulfitwert ein Viertel des Thiosulfatschwefels abgezogen. Die Summe der so errechneten Werte ergibt den Gesamtpolythionatschwefel. Durch Ermittlung des Verhältnisses der beiden Werte kann eine weitere Differenzierung der Polythionate erfolgen (siehe Seite XII).

Lebenslauf

Am 8. August 1931 bin ich, Friedrich Otto Pachmayr, als Sohn des Kaufmanns Otto Pachmayr und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Fedoroff, in München geboren. Hier besuchte ich von 1938 bis 1942 die Volksschule. Im Oktober 1942 trat ich in die Gisela-Oberrealschule in München ein, die ich mit einer Unterbrechung (Oktober 1943 bis Dezember 1944 Oberschule Bad Tölz) bis zur neunten Klasse besuchte. Im Juni 1951 legte ich dort die Reifeprüfung ab. Im Winter-Halbjahr 1951/52 immatrikulierte ich mich an der Universität München und studierte Lebensmittelchemie. Im Oktober 1954 bestand ich das lebensmittelchemische Vorexamen und im November 1956 das Staatsexamen. Anschliessend begann ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit am Balneologischen Institut bei der Universität München.